

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

THÈSE

Présentée au Concours d'agrégation du 15 Février 1909.

SECTION DE CHIMIE ET DE TOXICOLOGIE

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU CARBONE

(CHIMIE ET TOXICOLOGIE)

PAR

Henri COUSIN

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

CHEF DE TRAVAUX PRATIQUES A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

PHARMACIEN DES HOPITAUX DE PARIS

PARIS

IMPRIMERIE GÉNÉRALE LAHURE

9, RUE DE FLEURUS, 9

1909



Digitized by the Internet Archive
in 2026

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

THÈSE

Présentée au Concours d'agrégation du 15 Février 1909.

SECTION DE CHIMIE ET DE TOXICOLOGIE

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU CARBONE

(CHIMIE ET TOXICOLOGIE)



PAR

Henri COUSIN

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

CHEF DE TRAVAUX PRATIQUES A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

PHARMACIEN DES HOPITAUX DE PARIS

PARIS

IMPRIMERIE GÉNÉRALE LAHURE

9, RUE DE FLEURUS, 9

1909

JUGES DU CONCOURS

MM. BOUCHARDAT, Président.
VILLIERS
GAUTIER
LEBEAU

MM. MOUREU
FAVREL
FONZES-DIACON

JUGES SUPPLÉANTS

MM. GRIMBERT
GUERBET

MM. DELÉPINE
TASSILLY

CANDIDATS

MM. BOUGAULT
COUSIN
DEFACQZ

MM. FRANÇOIS
VALEUR

PRÉFACE

On connaît un certain nombre de composés oxygénés du carbone, parmi lesquels les plus importants de beaucoup sont l'oxyde de carbone CO et l'anhydride carbonique CO², connus depuis longtemps.

Brodie, puis Berthelot, vers 1861, dans l'action de l'effluve sur l'oxyde de carbone, obtinrent plusieurs composés oxygénés du carbone contenant tous moins d'oxygène que CO : aucun de ces dérivés n'a été isolé avec certitude. Il n'en est pas de même du sous-oxyde C³O² obtenu par Diels en 1906 et qui est un corps parfaitement défini.

Nous avons laissé complètement de côté l'étude des oxydes graphitiques, car ces oxydes n'ont jamais été obtenus complètement exempts d'hydrogène; on les a considérés comme possédant un caractère acide et Brodie, à qui est due la découverte de ces acides, les désignait sous le nom d'acides graphitiques : leur véritable nature n'est du reste pas connue.

De même nous n'avons pas eu à nous occuper de l'acide percarbonique CO³H dont l'anhydride C²O⁵ est inconnu.

Le nombre des travaux effectués au sujet de l'oxyde de carbone et de l'anhydride carbonique est considérable et il nous eût été matériellement impossible de les passer tous en revue : nous avons dû nous borner aux plus importants. Nous nous sommes surtout attachés à développer l'histoire chimique et la toxicologie envisagée au point de vue chimique.

Le sous-oxyde de carbone de Diels a été traité avec un certain

développement : on trouvera résumés l'ensemble des travaux publiés sur ce corps intéressant.

L'étude des composés oxygénés du carbone comprend quatre chapitres :

- 1° Sous-oxyde C^3O^2 et sous-oxydes de Brodie et Berthelot ;
 - 2° Oxyde de carbone ;
 - 3° Anhydride carbonique ;
 - 4° Toxicologie de l'oxyde de carbone et de l'anhydride carbonique.
-

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU CARBONE

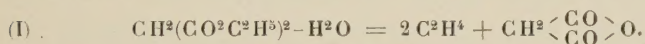
(CHIMIE ET TOXICOLOGIE)

CHAPITRE I

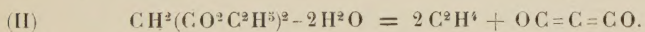
SOUS-OXYDES DE CARBONE

SOUS-OXYDE C^3O^2

La découverte du sous-oxyde de carbone est due à Otto Diels et Bertram Wolf⁽¹⁾ qui obtinrent ce dérivé en étudiant l'action de l'anhydride phosphorique sur l'éther diéthylmalonique. L'anhydride phosphorique, agissant comme déshydratant sur l'éther diéthylmalonique, peut enlever soit une, soit deux molécules d'eau : dans le premier cas il y aurait formation d'anhydride malonique.



On pouvait également supposer que la déshydratation irait plus loin et que l'éther malonique perdrait deux molécules d'eau.



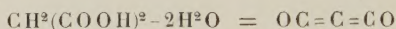
Il résulte de l'étude des produits formés que la déshydratation se fait, au moins partiellement suivant la deuxième formule, car c'est dans cette réaction que les auteurs ont pu préparer le sous-oxyde de carbone C^3O^2 .

PRÉPARATION

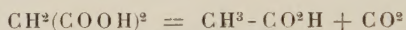
Diels et Wolf utilisèrent tout d'abord l'action de l'anhydride phosphorique sur l'éther malonique pour la préparation de l'oxyde C^3O^2 ;

(1) *Ber. chem. Ges.*, **39**, 689.

depuis, Diels et Meyerheim⁽¹⁾ ont constaté que d'autres éthers maloniques, les éthers diméthylque, dibenzylque, diphénylique, convenaient également; enfin l'acide malonique lui-même peut être employé avec avantage. Dans ce cas la réaction est la suivante :



En réalité la réaction est plus complexe, car une partie de l'acide malonique est décomposée en acide acétique et gaz carbonique qui sont facilement éliminés.



Les auteurs se sont finalement arrêtés au procédé suivant⁽²⁾ : 20^{gr} d'acide malonique pulvérisé et desséché avec le plus grand soin sont mélangés au mortier avec 40^{gr} de sable de mer calciné; on dessèche de nouveau, puis immédiatement avant de procéder à la préparation, le mélange est agité dans un flacon fermé avec 200^{gr} d'anhydride phosphorique. Le tout est introduit aussi rapidement que possible dans un grand ballon à distillation relié avec une colonne à dessécher garnie de chaux vive, ce qui a pour but de retenir l'acide acétique et le gaz carbonique; cette colonne communique avec un récipient placé dans l'air liquide. On fait alors dans tout l'appareil le vide aussi parfait que possible et quand la pression est descendue à 0^{mm},1 à 0^{mm},2 on chauffe le ballon vers 140°-150° au moyen d'un bain d'huile : la température est maintenue pendant toute la durée de l'opération. Le mélange devient jaune puis brun et bientôt on observe un dégagement de gaz. Au bout de trois quarts d'heure on interrompt l'opération et le récipient qui était plongé dans l'air liquide, exactement fermé à l'une de ses extrémités, est mis en communication avec un tube en U refroidi à — 40° par un mélange d'alcool et d'air liquide.

Dans le récipient il y avait une masse solide formée de gaz carbonique et de sous-oxyde de carbone, tous deux solidifiés; on laisse le tout se réchauffer lentement; CO², plus volatil, distille d'abord et n'est pas condensé dans le récipient à — 40° tandis que le sous-oxyde est liquéfié dans ce vase.

Ainsi préparé le produit retient en solution une petite quantité

⁽¹⁾ *Ber. chem. Ges.*, **40**, 355.

⁽²⁾ DIELS et BLUMBERG, *Ber. chem. Ges.*, **41**, 85; DIELS et MEYERHEIM, **40**, 359.

de gaz carbonique : on le purifie par une ou deux rectifications en laissant perdre chaque fois les premières portions des gaz; le sous-oxyde est liquéfié dans un vase refroidi à -20° par un mélange de glace et de sel.

Le corps ainsi obtenu est tout à fait pur : le rendement a pu être élevé à 5 ou 6^{gr} de sous-oxyde de carbone pour 50^{gr} d'acide malonique, soit 18 à 20 pour 100.

Récemment Standinger et Klever⁽¹⁾ ont indiqué une réaction dans laquelle il y a formation de C^3O^2 . Le sous-oxyde C^3O^2 traité par le brome donne le dibromure de malonyle dibromé $COBr-CBr^2-COBr$. Celui-ci, en solution étherée, traité par le zinc en poudre, redonne le sous-oxyde $CO=C=CO$.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ⁽²⁾

Le sous-oxyde de carbone constitue un liquide incolore, réfringent et très mobile; il possède une odeur vive rappelant l'acroléine ou l'essence de moutarde; il agit violemment sur les yeux et les organes respiratoires; ses vapeurs provoquent la suffocation. Il bout à 7° sous la pression de 761^{mm}, mais la tension de vapeur est considérable à des températures bien inférieures. Son point de fusion est $-107^{\circ}-108^{\circ}$; elle a pu être prise au moyen d'un thermomètre à pentane; solidifié il constitue une masse formée de cristaux rayonnés. La densité admise par Diels est 1,11; la moyenne de neuf déterminations a été de 1,1118. La dispersion moléculaire à 0° est 16.60.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES ⁽³⁾

Le sous-oxyde de carbone est stable à très basse température, et cela d'autant plus qu'il est plus pur; déjà vers 0° il subit des transformations d'autant plus marquées que la température est plus élevée. A 15° au bout de un ou deux jours le liquide, d'abord incolore, devient jaune, puis il se forme des flocons jaunes, se transformant en une masse solide rouge; nous reviendrons plus loin (voir page 12) sur ces produits.

⁽¹⁾ *Ber. chem. Ges.*, **41**, 907.

⁽²⁾ *Ber. chem. Ges.*, **39**, 695; **40**, 560; **41**, 83.

⁽³⁾ *Ber. chem. Ges.*, **39**, 696; **40**, 361.

Le corps amené à l'état gazeux et chauffé dans un tube est décomposé avec formation d'un anneau semblable aux anneaux d'arsenic.

Chauffé dans un tube scellé, il se polymérise rapidement et l'élévation de température est telle que le tube fait explosion.

Composition⁽¹⁾. — La composition du sous-oxyde de carbone a été fixée soit par l'analyse élémentaire, soit par des déterminations eudiométriques : les chiffres trouvés mènent à la formule C^3O^2 .

La densité de vapeur prise avec des précautions spéciales par la méthode d'Hoffmann, donne $D=2,555$, ce qui correspond au poids moléculaire 68,18 : calculé pour $C^3O^2=68$.

FONCTION CHIMIQUE⁽²⁾

L'ensemble des réactions du sous-oxyde de carbone montrent que ce corps n'est autre chose qu'un anhydride malonique. L'eau le transforme en acide malonique par une réaction inverse de celle de sa formation. Avec l'aniline il y a formation de malonanilide $CH^2(COAzHC^6H^5)^2$; avec le gaz chlorhydrique, on a le chlorure de malonyle $CH^2(COCl)^2$, avec l'ammoniaque de la malonamide $CH^2(COAzH^2)^2$. Traité par le brome, il fixe $\frac{1}{2}Br$ pour donner un dibromure de malonyle dibromé $COBr-CBr^2-COBr$.

Le sous-oxyde de carbone, quoique étant un corps non saturé, ne montre qu'une tendance assez faible à former des produits d'addition ; cependant Diels et Lalin⁽³⁾ ont pu préparer des combinaisons de C^3O^2 avec l'acide formique et l'acide acétique.

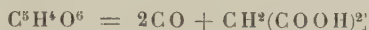
Dérivé formique. — L'acide formique réagit avec trop d'énergie sur le sous-oxyde de carbone pour que la réaction puisse être effectuée par simple mélange : c'est pourquoi les auteurs ont fait réagir l'acide formique sur une solution de C^3O^2 dans l'anhydride sulfureux liquide et maintenu vers -40^0 à -50^0 . Dans ces conditions la réaction est modérée et, après un contact de vingt-quatre heures, le mélange maintenu à 0^0 laisse, après évaporation du dissolvant et traitement convenable, une masse cristalline blanche. Ce corps a pour formule $C^5H^1O^6$; l'eau le décompose avec formation d'acide

⁽¹⁾ Ber. chem. Ges., **39**, 694.

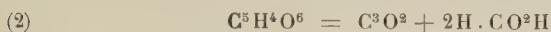
⁽²⁾ Ber. chem. Ges., **39**, 696.

⁽³⁾ Ber. chem. Ges., **41**, 3426.

formique et d'acide malonique. Il fond vers 78° en un liquide qui se colore fortement sous l'action de la chaleur et bientôt il se dégage un gaz; quand tout dégagement a cessé, il reste un résidu formé essentiellement d'acide malonique. Le gaz est de l'oxyde de carbone. On a donc



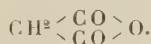
Il y a également formation de sous-oxyde de carbone et d'acide formique, qu'on obtient plutôt dans les conditions suivantes : le dérivé distillé sous la pression réduite de 10^{mm} est décomposé surtout en sous-oxyde de carbone et acide formique



On pourrait supposer, d'après le premier mode de décomposition, que c'est un anhydride mixte malonique et formique ayant par exemple la formule suivante $\text{CH}^2(\text{CO}-\text{OCHO})^2$; mais la deuxième réaction indique qu'il contient encore le squelette du sous-oxyde de carbone de sorte que Diels et Lalin lui attribuent la formule suivante qui explique la deuxième transformation



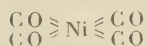
Dérivé acétique. — La préparation est analogue à celle du dérivé formique. Il n'a été obtenu que sous forme de sirop. C'est un corps très instable; maintenu dans le vide à la température ordinaire il se décompose en donnant de l'anhydride acétique et laisse un résidu sirupeux qui traité par l'eau s'échauffe et donne l'acide malonique. Les auteurs pensent que ce résidu est le monoanhydride malonique



Ils continuent du reste l'étude de ces dérivés.

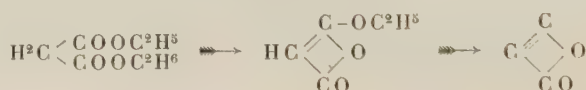
CONSTITUTION

M. Diels, s'appuyant sur l'ensemble des réactions du sous-oxyde de carbone, attribue à ce corps la formule de constitution $\text{CO}=\text{C}=\text{CO}$ rapprochant ce dérivé du nickel tétracarbonyle



De fait, les deux corps se ressemblent beaucoup par l'ensemble de leurs propriétés.

Peu de temps après la publication de la première note de Diels, Michaël⁽¹⁾ se basant sur les faits observés dans la déshydratation de certains corps analogues à l'éther malonique, mit en doute la formule de constitution adoptée par Diels. On peut, d'après Michaël, supposer que la déshydratation ne se fait pas d'une façon symétrique et admettre qu'on a les réactions suivantes :



de sorte que le corps de Diels deviendrait la lactone de l'acide β -oxypropiolique $\text{OH} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{C} \text{O}^2\text{H}$.

Diels⁽²⁾ maintient sa formule de constitution en s'appuyant sur les considérations suivantes. Le sous-oxyde de carbone bout à 7° ; l'acide propiolique à 144° ; l'acide β -oxypropiolique, inconnu du reste, si on admet les faits observés pour les acides analogues, devrait avoir une température d'ébullition encore plus élevée : la lactone de cet acide, sans qu'il soit possible de préjuger quelque chose de précis sur le point d'ébullition, devrait certainement distiller à une température supérieure à 7° .

Enfin, d'après Diels et Blumberg⁽³⁾, la valeur de certaines constantes optiques permet de choisir définitivement entre les deux formules. Il résulte des recherches remarquables de Brühl, qu'il y a une certaine relation entre quelques propriétés optiques (réfraction moléculaire et dispersion moléculaire) des combinaisons organiques et le mode d'union des éléments dans ces corps. Les propriétés optiques d'un corps dépendent notamment du nombre des liaisons doubles ou triples des atomes de carbone.

En partant des idées de Brühl, on peut déterminer par le calcul la valeur de la réfraction moléculaire et de la dispersion moléculaire du sous-oxyde de carbone, suivant qu'on admet la formule de Diels (avec deux doubles liaisons), ou celle de Michaël (avec une triple liaison).

(1) *Ber. chem. Ges.*, 1906, **39**, 1915.

(2) *Ber. chem. Ges.*, **40**, 358.

(3) *Ber. chem. Ges.*, **41**, 82.

On obtient ainsi les valeurs suivantes :

	Réfraction moléculaire $\gamma - \alpha$ ⁽¹⁾	
Formule Diels	15,49	0,749
— Michael	13,57	0,435

On voit que les chiffres sont notablement différents, surtout pour la dispersion moléculaire.

Diels et Blumberg ont donc été amenés à déterminer la réfraction moléculaire et la dispersion moléculaire du sous-oxyde de carbone en partant cette fois des données de l'expérience (indices de réfraction pour les raies α , D, γ et densité de C^2O^2).

Ils ont trouvé ainsi

Réfraction moléculaire	16,52 à 16,69
$\gamma - \alpha$	0,736 à 0,862

chiffres s'accordant avec l'hypothèse des deux doubles liaisons (formule de Diels).

La formule de Diels paraît donc bien établie.

Diels et Blumberg ⁽²⁾, en réponse à quelques objections faites par Michael ⁽³⁾, ajoutent à leurs arguments les considérations suivantes : le sous-oxyde de carbone possède une grande analogie avec le ketene obtenu par Wilmore et Stewart ⁽⁴⁾, puis par Staudinger et Klever ⁽⁵⁾.

Le ketene C^2H^2O a pour formule de constitution $CH^2 = CO$, formule parfaitement établie, et non $CH \equiv C - OH$.

Le sous-oxyde de carbone peut donc être considéré comme un dicarboneyle méthane $CO = C = CO$, le ketene étant le monocarboneyle méthane $CO = C - H^2$. L'action du brome sur le sous-oxyde de carbone et la régénération du sous-oxyde de carbone en partant du dérivé malonique $COBr = CBr^2 = COBr$ (voir page 7), s'accorde mal avec la constitution de Michael.

Il n'y a donc aucune raison pour adopter cette formule basée exclusivement sur des vues théoriques.

⁽¹⁾ $\gamma - \alpha$ représente la dispersion moléculaire pour la raie rouge (α) et bleue (γ) de l'hydrogène.

⁽²⁾ *B. r. chem. Ges.*, **41**, 1233.

⁽³⁾ *Ber. chem. Ges.*, **41**, 925.

⁽⁴⁾ *J. chem. Soc.*, 1908, **91**, 1939.

⁽⁵⁾ *Ber. chem. Ges.*, **41**, 594.

POLYMERES ET PRODUITS DE TRANSFORMATION DE C^3O^2 ⁽¹⁾

A la température ordinaire, le sous-oxyde de carbone se transforme, au bout de 24 heures, en une masse de couleur rouge foncé, amorphe. Si le sous-oxyde de carbone est maintenu à 0°, la transformation ne se fait pas toujours ; il est probable que des traces d'impuretés jouent un rôle dans cette réaction : vers 15-17°, la transformation a toujours lieu. Le corps résultant est une masse solide, facile à pulvériser, donnant avec l'eau des solutions rouge éosine très foncées. Les analyses montrent que c'est un polymère ou un mélange de polymères de C^3O^2 . Le ou les polymères du sous-oxyde de carbone attirent l'humidité avec énergie, de sorte que, dans les analyses, on trouve toujours de petites quantités d'hydrogène. De plus, quand on les dissout dans l'eau, il y a dégagement de gaz carbonique, dû probablement à la formation, sous l'influence de l'eau, d'acides complexes perdant facilement CO^2 .

Les polymères soumis à l'action de la chaleur donnent des produits gazeux, parmi lesquels il est facile de caractériser l'oxyde de carbone, le gaz carbonique et le sous-oxyde C^3O^2 . Le résidu est constitué par une masse noire contenant 84,15 pour 100 de carbone.

Action de la chaleur sur C^3O^2 . — Quand on soumet le sous-oxyde de carbone à l'action de la chaleur, les résultats sont différents : il y a dégagement de gaz contenant CO et CO^2 et formation d'un résidu solide renfermant des oxydes de carbone plus riches en carbone que le sous-oxyde C^3O^2 . Ce résidu est partiellement soluble dans l'eau en donnant des liqueurs brunes ; il y a production de produits analogues pendant la transformation spontanée d'une certaine quantité (1 à 5%) de C^3O^2 , car la chaleur dégagée est assez forte pour provoquer la formation du résidu brun. Aucun produit défini n'a pu être isolé.

Diels rapproche les produits formés dans cette réaction des corps obtenus par Brodie et par Berthelot dans l'action de l'effluve sur l'oxyde de carbone, produits dont nous dirons quelques mots.

(¹) *Ber. chem. Ges.*, **39**, 691; **40**, 361.

SOUS-OXYDES DE BRODIE. — SOUS-OXYDES DE BERTHELOT

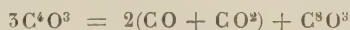
D'après Brodie ⁽¹⁾ l'oxyde, de carbone CO soumis à l'action de l'effluve électrique éprouve une diminution de volume : il y a formation de gaz carbonique et sur les parois du tube il se forme un dépôt transparent de couleur rouge brun ; ce corps est soluble dans l'eau et donne une solution de réaction acide.

Il y a formation d'un corps n'offrant pas une composition constante, car celle-ci varie suivant les préparations : d'après Brodie, les corps obtenus appartiennent à une série homologue dont les termes, formés tous d'oxydes du carbone, diffèrent l'un de l'autre de CO ou n CO. Brodie a pu démontrer l'existence des termes C^4O^3 et C^5O^4 correspondant dans la série des carbures au crotonylène C^4H^6 et au valérylène C^5H^8 .

Berthelot ⁽²⁾, quelques années plus tard, a vérifié les données de Brodie en ce qui concerne l'oxyde C^4O^3 . Il admet que ce corps est formé d'après la formule



D'après Berthelot, cet oxyde C^4O^3 est amorphe, très soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther ; il donne avec le nitrate d'argent, l'acétate de plomb, l'eau de baryte, des précipités bruns amorphes. Chauffé dans une atmosphère d'azote vers 300-400°, il se décompose en donnant volumes égaux de CO et CO^2 , c'est-à-dire les éléments de l'anhydride oxalique C^2O^3 ; il reste comme résidu un corps brun ayant pour formule C^8O^3



Cet oxyde est décomposé à plus haute température avec formation d'un charbon encore oxygéné : Berthelot rapproche la formation de ces corps de la destruction pyrogénée des carbures d'hydrogène et des oxydes métalliques.

Il est probable que, parmi les corps obtenus par Diels dans la transformation du sous-oxyde de carbone C^3O^2 , on pourra caractériser des dérivés analogues à ceux de Brodie et Berthelot.

⁽¹⁾ *Lieb. Ann.*, **169**, 270; *Proc. Roy. Soc.*, **21**, 245.

⁽²⁾ *Ann. Chim. Phys.*, (5), **40**, 72; *Bull. Soc. chim.*, (2), **26**, 101.

CHAPITRE II

OXYDE DE CARBONE

Historique. — L'oxyde de carbone a été découvert par de Lassonne ⁽¹⁾, qui l'obtint en calcinant l'oxyde de zinc avec du charbon, puis par Priestley ⁽²⁾. La formation d'un gaz combustible dans la calcination de certains oxydes métalliques avec du charbon était considérée par Priestley comme un argument sérieux en faveur de la théorie du phlogistique, car dans ces conditions, d'après les idées de Lavoisier, on devait obtenir du gaz carbonique, gaz non combustible. La véritable nature du produit obtenu par de Lassonne et par Priestley fut reconnue en partie par Woodhouse ⁽³⁾, puis par Cruikshanks ⁽⁴⁾. Cet auteur démontra que les oxydes métalliques qui supportent la température du rouge donnent, quand on les calcine avec du charbon, non seulement du gaz carbonique, mais de plus un gaz combustible; que la proportion de ce dernier composé était d'autant plus forte que l'oxyde était plus difficilement réductible. Il reconnut également que le gaz combustible devait être considéré comme un dérivé oxygéné du carbone, moins riche en oxygène que le gaz carbonique. Ce nouveau composé reçut le nom d'acide carboneux, puis plus tard celui de gaz oxyde carbonique ou d'oxyde de carbone.

Cette découverte fut confirmée par Guyton, puis par Clément et Desormes ⁽⁵⁾, qui étudièrent les principales propriétés de l'oxyde de carbone.

⁽¹⁾ *Mém. Acad. Paris*, 1776.

⁽²⁾ *Chem. Ann. von Crell.*, **2**, 356.

⁽³⁾ *Annalen der Chem. von W. Gilbert*, **9**, 90.

⁽⁴⁾ *Ann. Chim. Phys.*, **39**, 319.

⁽⁵⁾ *Ann. Chim. Phys.*, **39**, 26-64.

État naturel. — L'oxyde de carbone peut, dans certaines circonstances, exister à l'état de traces dans l'atmosphère.

D'après de Saint-Martin ⁽¹⁾ l'air des grandes villes contiendrait normalement une quantité extrêmement faible d'oxyde de carbone, due aux combustions, aux foyers industriels, aux fuites du gaz d'éclairage.

La présence de l'oxyde de carbone a été constatée dans les gaz volcaniques. Moissan ⁽²⁾, en faisant l'analyse des gaz provenant des fumerolles du Mont-Pelé, a pu reconnaître la présence d'une certaine quantité de CO (1,6 p. 100).

Les recherches d'Armand Gautier ⁽³⁾ sur la nature des gaz obtenus dans la calcination au rouge des roches primitives pulvérisées permettent d'expliquer la présence de l'oxyde de carbone dans les gaz volcaniques. L'eau provenant soit de l'hydratation, soit de la décomposition de certains silicates réagit sur les sels ferreux contenus dans les roches et les oxyde avec mise en liberté d'hydrogène : en même temps le carbonate ferreux est décomposé avec dégagement de gaz carbonique ; celui-ci, réduit par l'hydrogène, donne de l'oxyde de carbone. Il est vraisemblable que les gaz éruptifs ont été soumis à des réactions analogues.

MODES DE FORMATION

Les réactions dans lesquelles il peut se former de l'oxyde de carbone sont extrêmement nombreuses et nous nous bornerons à signaler les principales. On obtient de l'oxyde de carbone :

Dans la combustion incomplète du carbone ; dans ces conditions il est toujours mélangé d'une certaine quantité de gaz carbonique ou d'autres produits provenant de l'air si la combustion est faite au moyen de l'air. La vapeur d'eau passant au rouge sur du charbon donne de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène ; il en est de même dans la dissociation du gaz carbonique sous l'influence de la chaleur ou de l'étincelle électrique : nous reviendrons sur ces faits à propos de CO².

⁽¹⁾ *C. R.*, **126**, 1037.

⁽²⁾ *Bull. Soc. Chim.*, (3), **29**, 437.

⁽³⁾ *Bull. Soc. Chim.*, (3), **29**, 191.

Quand sur du charbon porté au rouge on fait passer un courant de gaz carbonique il y a formation d'oxyde de carbone.



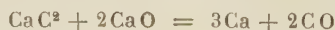
Si le courant d'anhydride carbonique est lent et si la couche de charbon est suffisamment longue, la transformation peut être complète. D'après Dubrunfaut cette transformation ne serait possible qu'en présence d'une trace d'humidité; Dumas ⁽¹⁾ a contesté ces conclusions et a constaté que CO^2 parfaitement sec passant sur du charbon privé d'hydrogène pouvait être transformé en CO.

L'hydrogène, l'hydrogène sulfuré réagissant au rouge sur le gaz carbonique, le réduisent avec formation d'oxyde de carbone. De même un grand nombre de métaux réduisent CO^2 à la température du rouge avec formation d'oxyde de carbone : il en est de même dans l'action du charbon, de certains métaux, sur les carbonates. Nous reviendrons du reste sur ces réactions à propos du gaz carbonique.

Quand on chauffe à des températures élevées les oxydes métalliques avec du charbon, la plupart de ces composés sont réduits, en donnant un mélange d'oxyde de carbone et de gaz carbonique : avec les oxydes facilement réductibles (CuO par exemple) on obtient surtout CO^2 ; avec les oxydes difficilement réductibles (ZnO , Fe^2O^3), il y a surtout formation d'oxyde de carbone. Les oxydes alcalino-terreux ne sont réduits par le carbone qu'à la température du four électrique, mais dans ces conditions un excès de carbone s'unit au métal pour former un carbure : il y a dégagement d'oxyde de carbone.



En présence d'un excès de chaux, celle-ci à la température de fusion agit sur le carbure avec formation de CO (Moissan) ⁽²⁾.



L'oxyde de carbone se forme dans une foule de réactions reposant sur la réduction de dérivés oxygénés par le charbon : c'est ainsi qu'il y a dégagement de CO dans la préparation industrielle du phosphore, des métaux alcalins, du fer, du zinc, du nickel, etc.

On obtient également CO dans la décomposition par la chaleur

⁽¹⁾ *C. R.*, **75**, 511.

⁽²⁾ *Bull. Soc. chim.*, (3), **27**, 663.

ou par différents réactifs des métaux carbonyles (nickel carbonyle, fer carbonyle).

L'oxyde de carbone se forme dans un grand nombre de réactions obtenues en partant de dérivés organiques. Dans la distillation sèche des matières organiques il y a formation de CO. L'alcool éthylique C^2H^6O chauffé vers 800° - 820° est d'abord décomposé en aldéhyde et hydrogène, puis l'aldéhyde C^2H^4O est détruit avec formation de $CH^4 + CO$ (Ehrenfeld) ⁽¹⁾.

Bone et Smith ⁽²⁾, dans la décomposition de l'aldéhyde formique CH^2O , entre 400° et 1125° , ont obtenu de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone.

On doit à Sabatier et Senderens ⁽³⁾ des recherches très importantes sur la décomposition des divers alcools à température peu élevée par l'action catalytique des métaux divisés. Avec le cuivre réduit la décomposition des alcools primaires commence à 200° avec formation d'aldéhydes et d'hydrogène; au-dessus de 300° les aldéhydes sont décomposés eux-mêmes en oxyde de carbone et carbures en C^{n-4} . Avec le nickel réduit, plus actif, on obtient déjà à 150° les produits de décomposition des aldéhydes. Senderens ⁽⁴⁾, dans l'action des catalyseurs déshydratants sur différents produits réagissant à des températures convenables, a observé la formation de CO dans la décomposition d'un grand nombre de corps (acide acétique, acétone, oxalate d'éthyle, etc.).

Il y a formation d'oxyde de carbone dans la combustion incomplète des matières organiques (gaz d'éclairage, décomposition explosive des carbures). Quand la combustion du celluloïd se fait en présence d'une quantité d'oxygène insuffisante, il y a production d'oxyde de carbone accompagné d'autres gaz toxiques, tels que acide cyanhydrique, composés oxygénés de l'azote (Will) ⁽⁵⁾.

Un grand nombre de substances organiques soumises à l'action des déshydratants sont décomposées avec formation d'oxyde de carbone; quelques-unes de ces réactions ont été signalées depuis longtemps : on doit à Bistrzycki et V. Siemiradzki ⁽⁶⁾ une revue

(1) *J. f. prakt. Chem.*, (2), **67**, 49.

(2) *J. chem. Soc.*, **87**, 910-916.

(3) *Bull. Soc. chim.*, (3), **29**, 150, 711.

(4) *Bull. Soc. chim.*, (4), **3**, 823.

(5) *Ztschr. angew. Chem.*, **19**, 1377.

(6) *Ber. chem. Ges.*, **39**, 51.

d'ensemble des réactions dans lesquelles il y a séparation d'oxyde de carbone en partant des dérivés organiques, travail dont nous pouvons extraire quelques données intéressantes.

Ces réactions peuvent être ramenées à quelques-unes dont nous ne citerons que les principales.

1° Séparation de CO aux dépens de l'acide formique et de ses dérivés immédiats. Dœbereiner ⁽¹⁾ le premier a constaté en 1821 que l'acide formique ou les formiates traités par l'acide sulfurique concentré étaient décomposés avec dégagement d'oxyde de carbone.



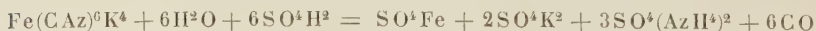
L'acide sulfurique peut être remplacé par d'autres déshydratants, chlorure de soufre, perchlorure de phosphore, chlorure de thionyle, etc.

L'action de la chaleur seule peut du reste effectuer une réaction analogue : c'est ainsi que Engler et Grimm ⁽²⁾ ont constaté que l'acide formique chauffé pendant 8 heures à 150°-160° subissait une décomposition analogue à celle signalée ci-dessus; il en est de même pour beaucoup de dérivés formiques, éther méthylique, éthers formiques de la glycérine (Lorin) ⁽³⁾, formamide, qui, chauffés ou traités dans des conditions convenables, donnent de l'oxyde de carbone.

A ces modes de formation nous pouvons rattacher les réactions donnant naissance à de l'oxyde de carbone aux dépens des cyanures ou ferrocyanures alcalins traités par l'acide sulfurique. Avec le ferrocyanure de potassium, par exemple, on a tout d'abord la réaction suivante :



c'est-à-dire formation d'acide cyanhydrique, mais celui-ci, qui n'est autre chose que le nitrile formique, est hydraté, fixe 2H²O pour donner l'acide formique que l'acide sulfurique décompose en H²O + CO, de sorte que la réaction finale peut être formulée



2° Les α-oxyacides traités à chaud par l'acide sulfurique sont

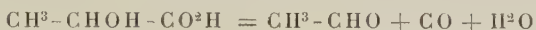
⁽¹⁾ SCHWEIGGER-MEINECKE'S. *J. f. Chim. u. Phys.*, **32**, 345.

⁽²⁾ *Ber. chem. Ges.*, **30**, 2922.

⁽³⁾ *C. R.*, **82**, 629, 750.

décomposés en aldéhydes, CO et H²O. Cette réaction a été étudiée d'une façon systématique par Erlenmeyer ⁽¹⁾, qui a constaté que les α-oxyacides étaient décomposés en aldéhydes et acide formique dans l'action de l'acide dilué; avec l'acide concentré on obtient les produits de la déshydratation de l'acide formique, c'est-à-dire H²O + CO. Depuis, cette réaction a été étudiée avec un grand nombre d'acides et par différents auteurs. C'est ainsi qu'on a constaté la formation d'oxyde de carbone avec les acides malique, tartrique, citrique, lactique.

Avec l'acide lactique, par exemple, on a :



3^o L'acide oxalique et beaucoup de ses dérivés, traités soit par la chaleur, soit par les déshydratants, donnent de l'oxyde de carbone (Döbereiner) ⁽²⁾.



Il en est de même de l'éther oxalique chauffé avec l'éthylate de sodium, de l'oxamide traitée par l'acide sulfurique.

4^o Beaucoup d'autres dérivés organiques (combinaisons α-dicarbonylées, acides tertiaires, certains aldéhydes ou acétones) peuvent également être décomposés avec dégagement d'oxyde de carbone.

La formation d'oxyde de carbone a été encore observée dans quelques cas.

On emploie souvent pour absorber l'oxygène un mélange de pyrogallol et de potasse : dans cette réaction qui repose sur l'oxydation de l'acide pyrogallique, il se dégage une petite quantité d'oxyde de carbone, ainsi que l'a reconnu Calvert ⁽³⁾; il y a formation de 2 pour 100 environ de CO pour 100 parties d'oxygène.

Cloëz puis Boussingault ⁽⁴⁾ ont confirmé ce fait.

D'après Thomas ⁽⁵⁾ la présence d'un grand excès de potasse a pour but de diminuer la proportion de CO.

L'acide gallique, le tannin, en présence des alcalis et de l'oxygène donnent également des traces de CO.

⁽¹⁾ *Ber. chem. Ges.*, **40**, 635; **44**, 1319.

⁽²⁾ SCHWEIGGERS. *J. f. Chem. u. Phys.*, **16**, 106.

⁽³⁾ *C. R.*, **57**, 875.

⁽⁴⁾ *C. R.*, **57**, 885.

⁽⁵⁾ *Chem. N.*, **35**, 491.

Desgrez⁽¹⁾ a montré que le chloroforme traité par la potasse aqueuse à froid forme une certaine quantité d'oxyde de carbone.



En l'absence d'eau il n'y a pas dégagement de CO. La lumière solaire, la chaleur activent la décomposition. Le bromoforme, moins soluble, est décomposé plus lentement; l'iodoforme, insoluble, n'est pas décomposé; le chloral donne la même réaction que le chloroforme, mais plus rapidement. Ces réactions sont importantes au point de vue de la recherche toxicologique de l'oxyde de carbone.

Enfin nous signalerons, pour terminer, une réaction assez curieuse signalée par Auger⁽²⁾.

On emploie depuis quelque temps en thérapeutique sous le nom d'eau fluoroformée une solution aqueuse de fluoroforme CF_3H . Auger, examinant un de ces produits, constata qu'il ne contenait pas de fluoroforme, mais bien une trace d'oxyde de carbone. Cela tient au mode de préparation du fluoroforme : on a conseillé de faire réagir sur le fluorure d'argent AgF , l'iodoforme CHI_3 en présence de l'eau; or, dans ces conditions, il n'y a pas formation de fluoroforme : celui-ci est décomposé par l'eau avec formation d'oxyde de carbone et d'acide fluorhydrique.



L'eau soit disant fluoroformée peut donc ne pas contenir trace de ce corps, et ne tenir en dissolution qu'une trace d'oxyde de carbone.

PRÉPARATION

Parmi les modes de formation de l'oxyde de carbone, quelques-uns sont utilisés pour la préparation de ce corps : les procédés sont du reste très différents, suivant qu'on prépare l'oxyde de carbone dans les laboratoires ou dans un but industriel.

Dans les laboratoires, on utilise généralement les réactions suivantes :

1° Décomposition de l'acide oxalique par l'acide sulfurique.

⁽¹⁾ *C. R.*, **125**, 780.

⁽²⁾ *Bull. Soc. chim.*, (4), **3**, 755.

Dans un ballon de 500^{cc} on introduit 400^{gr} d'acide sulfurique concentré et 60^{gr} d'acide oxalique, puis on chauffe : l'acide oxalique se dissout et bientôt il est décomposé en $\text{CO}^2 + \text{CO}$. Pour retenir le gaz carbonique on fait passer le mélange gazeux dans un laveur à potasse, puis on recueille CO sur la cuve à eau : si l'on veut avoir le gaz sec, on le dessèche avec de la ponce sulfurique et on recueille sur la cuve à mercure.

Pour avoir l'oxyde de carbone pur, il est préférable de faire passer le mélange gazeux dans une solution chlorhydrique de chlorure cuivreux qui absorbe CO seulement : en chauffant cette solution, on aura l'oxyde de carbone tout à fait pur.

Chevrier⁽¹⁾, pour transformer le gaz carbonique en oxyde de carbone, conseille de faire passer le mélange $\text{CO} + \text{CO}^2$ sur une colonne de charbon porté au rouge : on obtient ainsi une dose d'oxyde de carbone triple avec le même poids d'acide oxalique.

Senderens⁽²⁾ a donné récemment un procédé qui permet d'utiliser pour la préparation de CO , l'action de la chaleur seule sur l'acide oxalique : il suffit de chauffer vers 90°, cet acide mélangé d'alumine ou de sulfate d'alumine secs. substances agissant comme catalyseurs déshydratants, pour obtenir un dégagement régulier de $\text{CO} + \text{CO}^2$: on évite ainsi la volatilisation partielle de l'acide oxalique sous l'action de la chaleur seule.

2° On utilise quelquefois la décomposition de l'acide formique ou des formiates traités par l'acide sulfurique : ce procédé donne un produit très pur, mais il est peu employé à cause du prix élevé des produits formiques. Lidof⁽³⁾ obtient CO très pur en chauffant un mélange de formiate de sodium, anhydride phosphorique et sable.

5° Un procédé souvent employé consiste à chauffer dans un ballon du ferrocyanure de potassium cristallisé et desséché avec 8 ou 10 fois son poids d'acide sulfurique concentré. Ce procédé a été indiqué par plusieurs auteurs [Fownes⁽⁴⁾, Grimm et Ramdohr⁽⁵⁾]. D'après Grimm et Ramdohr le gaz peut contenir une petite quantité de gaz carbonique, d'acide cyanhydrique et même d'anhydride

⁽¹⁾ *C. R.*, **69**, 138.

⁽²⁾ *Bull. Soc. chim.*, (4), **3**, 829.

⁽³⁾ *Journ. Soc. phys. chim. R.* **36**, 450.

⁽⁴⁾ *Lieb. Ann.*, **43**, 38.

⁽⁵⁾ *Lieb. Ann.*, **98**, 127.

sulfureux, si on porte à une température un peu trop forte; on élimine ces impuretés par un lavage dans une solution alcaline.

4° On a également proposé de faire passer un courant de CO^2 sur du zinc porté au rouge (Noack)⁽¹⁾, ou de chauffer modérément un mélange de 1 partie de poussière de zinc avec 3 parties de craie (Schwarz)⁽²⁾.

5° **Préparation industrielle.** — L'oxyde de carbone est souvent employé comme combustible dans la métallurgie de certains métaux, dans la verrerie et dans beaucoup d'opérations.

Dans ce cas pour obtenir le combustible gazeux on utilise la réduction du gaz carbonique par le charbon porté au rouge : pour cela on fait passer un courant d'air à travers un foyer contenant du coke porté au rouge sous une certaine épaisseur : dans le voisinage de la grille la combustion est complète, il se forme du gaz carbonique qui au contact du charbon porté au rouge est réduit avec formation d'oxyde de carbone. Le gaz combustible ainsi obtenu est naturellement souillé d'azote et d'autres impuretés; néanmoins il donne de très bons résultats, car c'est un combustible exempt de cendres.

On utilise également, comme combustibles, les résidus gazeux, riches en oxyde de carbone, provenant des hauts fourneaux. Nous reviendrons du reste sur ces faits à propos des emplois de CO .

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

L'oxyde de carbone est un gaz incolore, inodore, sans saveur; il brûle au contact de l'air avec une flamme bleu clair pour former de l'anhydride carbonique CO^2 ; il n'entretient pas la combustion.

Sa densité par rapport à l'air est 0,9674-0,96799 (von Wrede), 0,96716 (Rayleigh)⁽³⁾ : la densité théorique par rapport à l'hydrogène est 14. Un litre à 0° et 760^{mm} pèse 1^{gr},2504.

Solubilité. — L'oxyde de carbone est très peu soluble dans l'eau :

(1) *Ber. chem. Ges.*, **16**, 75.

(2) *Ber. chem. Ges.*, **19**, 1141.

(3) *Proc. Roy. Soc.*, **62**, 204.

d'après Bunsen ⁽¹⁾, on peut représenter le coefficient de solubilité par la formule suivante obtenue par interpolation

$$C = 0,032874 - 0,00081632t + 0,000016421t^2.$$

1 litre d'eau dissout à 0° 35^{cm}3, à 15° 25^{cm}3.

Le coefficient de solubilité dans l'alcool est sensiblement constant entre 0° et 25°, la valeur moyenne est 0,20445 (Carius) ⁽²⁾. La solubilité dans l'alcool est donc notablement supérieure à la solubilité dans l'eau.

Liquéfaction. — L'oxyde de carbone a été rangé pendant longtemps dans la catégorie des gaz dits permanents; il a été liquéfié pour la première fois par Cailletet ⁽³⁾. Le gaz comprimé à 500 atmosphères, refroidi à — 29° puis détendu, a donné un fin brouillard.

Wroblesky et Olszewsky ⁽⁴⁾, par compression à 150 atmosphères et refroidissement à — 156° au moyen de l'éthylène liquide, puis détente, l'ont obtenu sous forme d'un liquide transparent, incolore, très volatil.

Sous la pression 760, il bout à — 190° (Wroblesky) ⁽⁵⁾.

La température critique est — 159°,5 et la pression correspondante 35,5 atmosphères.

Entre — 159°,5 et la température de solidification CO liquide est transparent, incolore. Sous une pression de 100^{mm} de mercure il se solidifie vers — 199° en donnant une masse transparente, solide; si l'évaporation est rapide, il forme une masse neigeuse. A la pression ordinaire il fond vers — 207° (Olszewsky) ⁽⁶⁾.

Chaleur spécifique. — La chaleur spécifique en poids de l'oxyde de carbone est, d'après Regnault, 0^{cal},2450 entre 0° et 200°; la chaleur spécifique moléculaire (pour CO = 28^{gr}) est par conséquent 6^{cal},86 à pression constante : cette valeur se rapproche beaucoup de celle de l'hydrogène ainsi que des gaz formés sans condensation, AzO, HCl par exemple.

D'après Mallard et Le Chatelier ⁽⁷⁾, les chaleurs spécifiques de

⁽¹⁾ Lieb. Ann., 93, 1.

⁽²⁾ Lieb. Ann., 94, 135.

⁽³⁾ C. R., 85, 1217-1217.

⁽⁴⁾ C. R., 96, 1140.

⁽⁵⁾ Monatsh. f. Chem., 6, 237.

⁽⁶⁾ C. R., 99, 706; 100, 350.

⁽⁷⁾ C. R., 93, 1015.

l'oxygène, de l'azote, de l'oxyde de carbone, égales entre elles aux températures ordinaires, le seraient encore aux températures élevées.

Propriétés optiques. — L'indice de réfraction a été déterminé par Croullebois ⁽¹⁾ puis par Mascart ⁽²⁾; il est égal à 1,000 5556.

Le spectre de l'oxyde de carbone a été déterminé par plusieurs savants [Wüllner ⁽³⁾, Ciamician ⁽⁴⁾, Wesendonck ⁽⁵⁾].

D'après Sainte-Claire Deville et Troost l'oxyde de carbone peut diffuser à travers la fonte chauffée au rouge : la diffusion commence au rouge sombre; elle est très sensible au rouge vif.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES

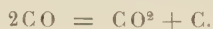
L'oxyde de carbone est un corps neutre : il n'entretient pas la combustion.

La plupart de ses réactions peuvent être ramenées aux deux propriétés suivantes :

1° L'oxyde de carbone se combine facilement à l'oxygène : c'est un réducteur;

2° C'est un dérivé à caractère incomplet, capable de s'unir facilement avec un grand nombre de corps simples ou composés : il se comporte souvent comme un radical, ce qui lui a fait donner le nom de carbonyle.

Dissociation. — L'oxyde de carbone peut être dissocié par la chaleur ainsi que l'a reconnu Sainte-Claire Deville ⁽⁶⁾. Il y a formation dans cette décomposition de carbone et de gaz carbonique



Cette dissociation a été mise en évidence par Sainte-Claire Deville au moyen du tube chaud froid.

En faisant passer dans le tube extérieur en porcelaine un courant très lent d'oxyde de carbone, on observe un dépôt de charbon sur le tube intérieur en laiton argenté : à l'extrémité du tube en porcelaine

⁽¹⁾ *Ann. Chim. Phys.*, (4), **20**, 136.

⁽²⁾ *C. R.*, **78**, 617, 679.

⁽³⁾ *Pogg. Ann.*, **144**, 481.

⁽⁴⁾ *Monatsh. f. Chem.*, **1**, 636.

⁽⁵⁾ *Pogg. Ann.*, (2), **47**, 436.

⁽⁶⁾ *C. R.*, **59**, 875.

on peut recueillir de l'oxyde de carbone contenant une petite quantité de CO^2 .

La décomposition de CO en $\text{CO}^2 + \text{C}$ est exothermique $+ 39$ cal. On a admis pendant longtemps que la dissociation croissait avec la chaleur : cela est vrai pour les dissociations accompagnées d'une absorption de chaleur, ce qui est le cas général. L'oxyde de carbone, au contraire, se dissociant avec dégagement de chaleur, présente une dissociation décroissante.

La dissociation, au-dessus de 1000° , est très faible et presque insensible, ce qui avait mené quelques savants à mettre en doute l'exactitude des expériences de Sainte-Claire Deville.

En appliquant les lois de la mécanique chimique aux phénomènes de dissociation qui se font avec dégagement de chaleur (cas de CO) on peut démontrer que la dissociation de l'oxyde de carbone doit croître très rapidement à mesure que la température s'abaisse, à moins toutefois que celle-ci ne s'abaisse au-dessous d'une certaine limite; la dissociation, au contraire tend vers 0 aux températures élevées (Le Chatelier, *Leçons sur le carbone*, p. 242).

Cette dissociation a été étudiée d'une façon complète par Boudouard ⁽¹⁾ qui a confirmé les faits prévus par la théorie.

Boudouard reprenant d'anciennes expériences de Lothian Bell ⁽²⁾, a étudié la décomposition de CO par la chaleur en présence des oxydes de fer, de nickel et de cobalt. A 450° presque tout l'oxyde de carbone est décomposé en $\text{CO}^2 + \text{C}$. A 800° il ne se forme que de 3 à 7 pour 100 d'anhydride carbonique (*loc. cit.*, p. 26).

Électricité. — L'action de l'étincelle électrique sur l'oxyde de carbone est peu marquée car la tension de dissociation de ce gaz est faible à haute température. L'action de l'effluve conduit à des résultats plus importants. Andrews et Tait ont constaté que l'oxyde de carbone soumis à des décharges obscures était partiellement décomposé avec formation de CO^2 et que le fil servant d'électrode se recouvrait d'une couche couleur de rouille.

Ces recherches furent reprises par Brodie et par Berthelot : elles ont conduit ces auteurs à la découverte d'un certain nombre de sous-oxydes de carbone; cette réaction a déjà été étudiée. Voir page 15.

⁽¹⁾ *Ann. Chim. Phys.*, (7), **24**, 5-85.

⁽²⁾ *Chem. Soc.*, 1869, **22**, 203.

Action de l'oxygène. -- L'oxyde de carbone brûle dans l'oxygène ou dans l'air avec formation de gaz carbonique; il brûle avec une flamme bleue dont l'éclat est augmenté par la pression (Frankland).

Cette combustion est totale quand on fait passer l'étincelle électrique dans un eudiomètre contenant 2 vol. de CO et 1 vol. de O.

La combinaison se fait également en présence d'un fil de platine chauffé vers 300°; la mousse de platine, le noir de platine, l'amiante platinée déterminent l'explosion à la température ordinaire.

D'autres corps poreux, la pierre ponce, la terre de pipe n'agissent qu'à une température supérieure à 80-90° (Van Kerckoff) ⁽¹⁾.

Le palladium hydrogéné provoque la combinaison de CO + O [Baumann ⁽²⁾, Traube ⁽³⁾]. D'après Traube cette oxydation aurait lieu grâce à la formation d'une petite quantité d'eau oxygénée : le palladium et le platine en présence d'eau et d'oxygène agissent de même.

Certains auteurs [Dixon ⁽⁴⁾, Traube ⁽⁵⁾], pensent que la présence d'une trace de vapeur d'eau est nécessaire pour que la combustion de CO puisse s'effectuer. Un mélange de CO + O soigneusement desséché ne détone plus sous l'influence de l'étincelle électrique.

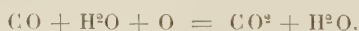
Suivant Lothar Meyer ⁽⁶⁾ l'inflammabilité du mélange desséché serait fort difficile sans être impossible et ne pourrait être obtenue qu'avec de fortes étincelles.

Pour interpréter ces faits on a émis plusieurs hypothèses : d'après Traube, l'oxygène agissant sur H²O donnerait une petite quantité d'eau oxygénée qui serait le véritable agent d'oxydation.



Dixon propose une autre interprétation : l'oxyde de carbone s'oxyderait aux dépens de H²O avec mise en liberté d'hydrogène qui, par fixation d'oxygène reformerait H²O.

Enfin Armstrong ⁽⁷⁾ admet que l'eau sert de pivot à la réaction, sans qu'il soit nécessaire de supposer une mise en liberté d'oxygène.



⁽¹⁾ *Arch. Neerl.*, 7, 230.

⁽²⁾ *Ztschr. physiol. Chem.*, 5, 244.

⁽³⁾ *Ber. chem. Ges.*, 15, 2425, 2854.

⁽⁴⁾ *Chem. N.*, 46, 151.

⁽⁵⁾ *Ber. chem. Ges.*, 18, 1890.

⁽⁶⁾ *Ber. chem. Ges.*, 19, 1699.

⁽⁷⁾ *Chem. Soc.*, 49, 112.

L'ozone n'agit sur l'oxyde de carbone ni à la température ordinaire, ni sous l'influence de la lumière [Ira Remsen et Southworth⁽¹⁾].

L'oxyde de carbone brûle au contact de l'air comme en présence de l'oxygène pour former du gaz carbonique.

Quand on fait varier les proportions d'oxyde de carbone et d'oxygène, ou si on modifie la pression, la combustion ne s'effectue plus à la façon habituelle.

Davy a remarqué que la combustion est moins rapide quand la pression a été suffisamment réduite.

Si dans un mélange détonant (CO — 2 vol, O — 1 vol) on introduit une proportion convenable de gaz inerte, l'explosion n'a plus lieu et la combustion finit par ne plus se propager. Il en est de même si l'un des gaz (CO ou O) est en excès notable sur les proportions théoriques. D'après Dalton, dans des mélanges d'oxyde de carbone et d'oxygène renfermant moins de $\frac{1}{5}$ et plus des $\frac{14}{15}$ en volume de CO, l'étincelle électrique cesse de déterminer l'explosion. Berthelot⁽²⁾ a vérifié ces données : un mélange contenant CO — 18,6 pour 100, O — 81,4 pour 100 brûle tantôt d'une façon complète, tantôt d'une façon incomplète, c'est-à-dire qu'il se forme 10 pour 100 seulement de CO².

On peut d'ailleurs obtenir la combinaison de CO + O même au-dessous des limites citées plus haut. Berthelot, en soumettant à l'influence d'une série prolongée d'étincelles le mélange CO — 13 pour 100, O — 87 pour 100, a vu qu'il y avait formation de gaz carbonique et cela dans des proportions d'autant plus fortes que les étincelles étaient plus longtemps prolongées.

Héliet⁽³⁾, chauffant le mélange CO — 2 vol, O — 1 vol, à des températures comprises entre 195° et 855°, a vu que la proportion de CO² variait de 0,13 à 65 pour 100.

Plusieurs savants ont étudié la combustion de l'oxyde de carbone en présence de l'hydrogène et de l'oxygène. Nous ne mentionnerons que les recherches de von Meyer⁽⁴⁾ qui a étudié l'oxydation d'un mélange de CO, H et O en présence de noir de platine, l'oxygène étant en proportion convenable pour une combustion complète. Von

(1) *Ber. chem. Ges.*, **8**, 1414.

(2) *Mécanique chimique*, **2**, 343.

(3) *Ann. Chim. Phys.*, (7), **10**, 521.

(4) *J. f. prakt. Chem.*, (2), **13**, 121.

Meyer a vu que la présence de CO ralentit beaucoup l'action du platine sans toutefois l'annihiler. L'oxyde de carbone est oxydé d'abord, puis l'hydrogène : dans des oxydations rapides, au contraire, l'hydrogène brûle d'abord. Les rapports entre l'hydrogène et l'oxyde de carbone brûlés varient par sauts brusques, mais sont toujours en rapport simple, fait déjà observé par Bunsen. La présence de l'azote augmente l'affinité de CO pour O tandis que celle de l'hydrogène est diminuée.

Température de combustion. — La température de combustion de l'oxyde de carbone, c'est-à-dire la température que prendrait le gaz si toute la chaleur dégagée pendant la combustion était employée à l'échauffer peut être calculée : on arrive ainsi à un chiffre supérieur à 7000° dans l'oxygène et 3000° pour l'air, où l'azote intervient comme matière inerte : mais le calcul comporte un certain nombre de conditions et de valeurs mal connues ou indéterminées (chaleur spécifique de CO² à haute température, dissociation de CO) de sorte que les chiffres obtenus sont illusoires.

Cette question a été résolue directement par l'expérience :

On doit à Bunsen ⁽¹⁾ de nombreuses déterminations dans des conditions très variées : Berthelot ⁽²⁾ en partant des chiffres de Bunsen, a déterminé les limites de température entre lesquelles doit se faire la combustion des mélanges de CO + O avec ou sans excès d'oxygène, ou de CO et d'air. Dans l'oxygène la température de combustion à volume constant serait comprise entre 2600° et 4000° : dans l'air entre 1750° et 2200°.

Valérius ⁽³⁾, par le calcul, a obtenu 2254° dans l'oxygène, 1430° dans l'air.

Mallard et Le Chatelier ⁽⁴⁾ fixent cette température à 2050° pour la combustion dans l'air.

Température d'inflammation. — La température d'inflammation a été déterminée par Mallard et Le Chatelier ⁽⁵⁾. Le mélange tonnant CO + O détonne vers 650° et des variations même assez grandes dans la composition du mélange n'influent que très peu sur cette température; il en est de même pour des mélanges d'oxyde de car-

⁽¹⁾ *Pogg. Ann.*, **431**, 461.

⁽²⁾ *C. R.*, **84**, 409.

⁽³⁾ *Acad. Belge.* (2), n° **38**, 658.

⁽⁴⁾ *C. R.*, **93**, 1076.

⁽⁵⁾ *Bull. Soc. Chim.*, (2), **39**, 270-374.

bone et d'air; une certaine proportion de CO^2 augmente la température d'inflammation : elle est de 695° à 715° pour le mélange $0,15 \text{ O} - 0,35 \text{ CO} - 0,50 \text{ CO}^2$; de 715° à 725° pour $0,35 \text{ Air} - 0,15 \text{ CO} - 0,50 \text{ CO}^2$.

Berthelot et Vieille ⁽¹⁾ ont déterminé la vitesse de propagation de l'onde explosive : elle est égale à 1089^{m} par seconde pour le mélange $\text{CO} + \text{O}$; les variations de pression, la nature du tube, le diamètre, si le tube n'est pas capillaire, n'ont que peu d'influence.

Mallard et Le Châtelier ⁽²⁾, par une méthode différente, arrivent à des chiffres infiniment plus faibles, $2^{\text{m}},2$ par seconde; Berthelot fait remarquer à juste titre que les conditions des expériences sont absolument distinctes et correspondent à des phénomènes différents : dans les expériences de Mallard et Le Châtelier il n'y a pas en réalité d'onde explosive et le chiffre obtenu correspond à la vitesse de propagation normale de la flamme.

Chaleur de combustion. — La chaleur de combustion de l'oxyde de carbone a été déterminée par plusieurs auteurs. Elle a été fixée à

69,9 calories par Dulong (*C. R.*, 7, 875).

68,17 — par Berthelot (*Ann. Chim. Phys.*, (5), 13, 11)

68,3 — à pression constante (*Ibid.*, (5), 23, 177).

66,8 — par Thomsen (*Thermoch. Unters.*, 2, 284).

On admet en chiffres ronds :

68 calories, Ostwald (*Lehrbuch*, 2^{me} édit., 2, 1^{re} partie, 173).

Chaleur de formation. — On obtient la chaleur de formation de l'oxyde de carbone en retranchant de la chaleur de formation de l'anhydride carbonique CO^2 , la chaleur de combustion de CO

$$\text{C} + 2\text{O} = \text{CO}^2 + 94^{\circ},3$$

$$\text{CO} + \text{O} = \text{CO}^2 + 68^{\circ}$$

d'où

$$\text{C} + \text{O} = 26^{\circ},3 \quad (\text{Ostwald}).$$

D'autres auteurs ont donné :

29°,6 Favre et Silbermann (*Ann. Chim. Phys.*, (3), 34, 405).

30°,15 Thomsen.

26°,1 Berthelot et Matignon (*C. R.*, 116, 1333).

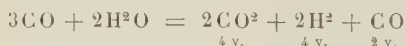
(1) *Bull. Soc. Chim.*, (2), 40, 353.

(2) *C. R.*, 93, 145.

Réactions de réduction. — L'oxyde de carbone, grâce à son affinité pour l'oxygène, agit comme réducteur dans un grand nombre de réactions dont nous ne signalerons que les plus importantes.

Maquenne ⁽¹⁾ a constaté que l'oxyde de carbone décomposait l'eau en vapeur sous l'influence de l'effluve ou de la mousse de platine, à une température relativement peu élevée, avec formation d'hydrogène et de gaz carbonique.

Boudouard ⁽²⁾ a étudié les conditions d'équilibre des réactions $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ d'une part, $\text{CO}^2 + 2\text{H}$ d'autre part : il a trouvé qu'en prolongeant suffisamment l'expérience le rapport $\frac{\text{CO}}{\text{CO}^2}$ variait aux diverses températures et qu'un équilibre tendait à s'établir : le rapport atteint 0,77 à 1100°, 0,91 à 1200°. Enfin A. Gautier ⁽³⁾ a constaté les faits suivants : quand on chauffe au rouge vif un mélange de CO et de vapeur d'eau en excès, il se forme de l'hydrogène en quantité un peu plus forte que CO^2 formé en même temps ; avec une vitesse de circulation de 1 litre environ du mélange à l'heure, la réaction se poursuit jusqu'à ce que le volume d'hydrogène fourni soit à peu près le double de celui de l'oxyde de carbone encore en présence : on peut exprimer cette réaction par l'équation.



La réaction est limitée par l'action de H sur CO^2 . Ces faits sont d'une grande importance, car, dans les gaz volcaniques, on a vu qu'il y avait toujours une certaine proportion de CO, CO^2 , H_2O , H dont la présence se trouve ainsi expliquée.

L'oxyde de carbone réduit partiellement l'anhydride sulfureux au rouge avec formation de soufre et de gaz carbonique (Berthelot) ⁽⁴⁾.

Quand sur l'acide iodique anhydre chauffé à une douce chaleur on fait passer un courant d'oxyde de carbone, l'acide est réduit avec mise en liberté d'iode : si CO est en quantité suffisante tout l'acide iodique est réduit (Ditte) ⁽⁵⁾.

⁽¹⁾ *Bull. Soc. Chim.*, (2), **39**, 308.

⁽²⁾ *Bull. Soc. Chim.*, (3), **25**, 484.

⁽³⁾ *Bull. Soc. Chim.*, (3), **35**, 930.

⁽⁴⁾ *C. R.*, **112**, 597.

⁽⁵⁾ *Bull. Soc. chim.*, **13**, 318.

Cette réaction a été appliquée par A. Gautier et par Nieloux au dosage de l'oxyde de carbone : nous y reviendrons à ce sujet.

L'oxyde de carbone réduit la solution d'acide chromique d'autant plus rapidement que la solution est plus concentrée ; la chaleur favorise la réaction (Ludwig) ⁽¹⁾.

L'oxyde de carbone agit comme réducteur sur un grand nombre d'oxydes métalliques. Il réduit le peroxyde de potassium K^2O^4 avec formation de carbonate et dégagement d'oxygène. Avec le bioxyde de sodium il y a formation de $CO^3 Na^2$. Avec un grand nombre d'oxydes métalliques il y a formation d'oxydes inférieurs ou même mise en liberté du métal, réactions qui jouent un rôle très important en métallurgie.

C'est ainsi que l'oxyde de carbone passant sur le sesquioxyde de fer chauffé au rouge donne d'abord l'oxyde Fe^3O^4 , puis le protoxyde FeO , puis du fer métallique (Moissan) ⁽²⁾.

Un grand nombre d'oxydes (argent, or, cuivre, plomb, étain, etc.), sont réduits à une température plus ou moins élevée.

Il réduit également beaucoup de sels : les sulfates à haute température sont transformés en sulfures (Berthelot) ⁽³⁾ ; à froid il réduit le chlorure d'or, le nitrate d'argent ammoniacal, le chlorure de palladium [Potain et Drouin ⁽⁴⁾], le permanganate de potassium : plusieurs de ces réactions sont utilisées pour la recherche ou le dosage de CO .

Réactions où CO est réduit. Malgré ses propriétés éminemment réductrices, l'oxyde de carbone peut dans certains cas agir comme oxydant.

Le bore à 1200^0 réduit l'oxyde de carbone (Moissan) ⁽⁵⁾.

Gay-Lussac et Thénard ⁽⁶⁾ ont constaté que l'oxyde de carbone à chaud était réduit par le potassium et par le sodium ; de même il est réduit au rouge par le fer (Stammer) ⁽⁷⁾. Deville a constaté que si l'on fait passer un courant d'oxyde de carbone sur du fil de clavecin dans un tube de porcelaine porté vers 1500^0 , il y a dépôt de charbon dans les parties du tube chauffées vers 400^0 ; dans la partie

⁽¹⁾ *Lieb. Ann.*, **162**, 47.

⁽²⁾ *Ann. Chim. Phys.*, (5), **21**, 199.

⁽³⁾ *Bull. Soc. Chim.*, (2), **40**, 365.

⁽⁴⁾ *C. R.*, **126**, 938.

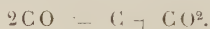
⁽⁵⁾ *C. R.*, **114**, 620.

⁽⁶⁾ *Recherches*, **1**, 266.

⁽⁷⁾ *Pogg. Ann.*, **82**, 136.

où le fil de clavecin est fortement chauffé, le carbone s'unit au fer avec formation d'acier. Schützenberger⁽¹⁾, avec de l'oxyde de carbone tout à fait pur et du fer soigneusement réduit, a vérifié les faits annoncés par Deville.

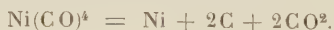
Cette réduction de l'oxyde de carbone par certains métaux a été étudiée par plusieurs auteurs, notamment par Sabatier et Senderens⁽²⁾. Si sur du nickel réduit et chauffé vers 200° on fait passer l'oxyde de carbone il n'y a pas de décomposition; la réaction commence vers 240° et l'oxyde de carbone est décomposé en $\text{CO}^2 + \text{C}$



A 320° la décomposition est rapide et à 350° elle est totale, car à cette température CO^2 n'est pas décomposé par le nickel. Il n'en est pas de même à 650° — 800°, et Boudouard⁽³⁾ a constaté que la réaction était limitée par la réaction inverse, réduction de CO^2 par le nickel. Avec le cobalt la décomposition commence à partir de 300°, elle est totale vers 450°.

Avec le fer réduit chauffé vers 330° l'oxyde de carbone est réduit en petite quantité avec formation de protoxyde FeO ; il n'y a pas formation de CO^2 . A 400° on obtient une petite quantité de gaz carbonique, la première réaction restant prédominante.

Il est vraisemblable qu'avec le nickel et le cobalt il y a formation de métaux carbonyles (v. page 55) qui à haute température subissent une décomposition anormale.



On n'observe pas, comme dans le cas du fer, la formation de protoxydes NiO ou CoO car ceux-ci seraient réduits par CO ; la réaction est plus nette qu'avec le fer, partiellement transformé en oxyde.

Le platine divisé, le cuivre réduit, l'argent réduit, ne réduisent pas l'oxyde de carbone, du moins jusqu'à 450°.

RÉACTIONS D'ADDITIONS

Dans nombre de cas l'oxyde de carbone se comporte comme un radical et peut donner des dérivés d'addition.

(1) *Chimie générale*, 4, 475.

(2) *Bull. Soc. Chim.*, (3), 29, 294.

(3) *Ann. Phys. Chim.*, (7), 24, 27.

Il se combine avec le chlore sous l'influence de la lumière pour donner de l'oxychlorure de carbone COCl_2 ; avec le brome il n'y a pas combinaison, même à la lumière solaire et l'oxybromure est préparé par voie indirecte.

Un mélange de vapeurs de soufre et de CO passant dans un tube chauffé au rouge donne l'oxysulfure COS (Than)⁽¹⁾.

Il peut également se combiner au sélénium et au tellure (Berthelot)⁽²⁾.

L'action de l'oxyde de carbone sur certains métaux fera l'objet d'un chapitre spécial, vu son importance.

L'oxyde de carbone est rapidement absorbé par l'acide cyanhydrique liquide (Böttlinger)⁽³⁾ : il n'y a pas de combinaison, car le mélange, traité par l'acide chlorhydrique, laisse dégager CO quand on laisse le liquide se réchauffer : il n'y a pas formation d'acide glyoxylique qui proviendrait de l'hydratation du nitrite glyoxylique $\text{COH}-\text{CAz}$ dont on aurait pu supposer la formation. D'après Carstanjen et Schertel⁽⁴⁾ CAzH gazeux et CO ne se combinent pas.

Fixation de l'oxyde de carbone sur les métaux.

L'oxyde de carbone peut se fixer sur certains métaux à des températures variables suivant le métal en expérience. Le cuivre en fusion absorbe CO et le gaz se dégage avec bouillonnement pendant la solidification (Caron)⁽⁵⁾ : toutefois le métal reste spongieux et sa densité est inférieure au chiffre normal ; d'autres métaux, l'argent et l'or fraîchement réduits, le fer au rouge absorbent également l'oxyde de carbone.

L'absorption de l'oxyde de carbone est surtout intéressante dans le cas des métaux alcalins, du nickel, du cobalt et du fer.

Liebig⁽⁶⁾ le premier observa que le potassium à chaud pouvait réagir sur l'oxyde de carbone : le produit de la réaction traité par l'eau laissait dégager un gaz riche en carbone et brûlant avec une flamme éclairante.

⁽¹⁾ *Lieb. Ann.*, (5^e suppl.), 1867, 236.

⁽²⁾ *Ann. Chim. Phys.*, (7), 22, 303.

⁽³⁾ *Ber. chem. Ges.*, 10, 1122.

⁽⁴⁾ *J. f. prakt. Chem.*, (2), 4, 40.

⁽⁵⁾ *C. R.*, 63, 1129.

⁽⁶⁾ *Lieb. Ann.*, 11, 182.

Brodie⁽¹⁾ plus tard reprit ces recherches : en traitant par un courant d'oxyde de carbone du potassium chauffé vers 80°, il vit le métal se recouvrir d'excroissances cristallines grises, puis, à plus haute température, le métal se transforma en une matière rouge ayant pour formule brute KCO ; des substances analogues ont été observées dans la préparation du potassium au moyen du carbonate de potassium et du charbon. Voir également Lerch⁽²⁾.

La véritable nature de ces produits fut déterminée en 1866 par Berthelot⁽³⁾. Ce savant reconnut que dans l'action de CO sur le potassium chauffé il y avait formation d'acétylures de potassium, qui traités par l'eau donnent de l'acétylène.

Mais il y a d'autres corps : en effet si on traite par l'alcool les produits obtenus par Brodie, il y a formation de rhodizonate de potassium (Heller⁽⁴⁾ Will)⁽⁵⁾.

Le produit obtenu dans l'action de CO sur le potassium paraît donc formé d'acétylures et d'un corps de formule $\text{K}^6\text{C}^6\text{O}^6$ qui traité par l'alcool est décomposé en potasse et rhodizonate $\text{K}^2\text{C}^6\text{O}^6$.

Ce même produit traité avec précaution par l'eau donne une solution de couleur rouge qui laisse après évaporation un résidu de croconate de potassium $\text{K}^2\text{C}^3\text{O}^3$ dérivé de l'acide croconique $\text{H}^2\text{C}^3\text{O}^3$ (Gmelin)⁽⁶⁾ Liebig.

Joannis⁽⁷⁾ opérant dans des conditions toutes différentes est arrivé à d'autres composés. Une solution de potassammonium AzH^3K dans l'ammoniac liquide, refroidie à -50° , puis traitée par un courant d'oxyde de carbone, prend une teinte mordorée, puis bleue, puis rose : en abandonnant à la température ordinaire il reste une poudre blanc rosé, détonant à 100° et de formule $\text{K}^2\text{C}^2\text{O}^2$; un dérivé analogue est obtenu avec le sodium; ces corps sont décomposés avec explosion par une trace d'air ou d'eau : on a dans ce cas



Guntz⁽⁸⁾ a, dans des conditions analogues, obtenu un dérivé du baryum : c'est une poudre jaune de formule BaC^2O^2 .

(1) *J. Chem. Soc.*, **12**, 269.

(2) *Lieb. Ann.*, **124**, 20.

(3) *Ann. Chim. Phys.*, (4), **9**, 385.

(4) *Lieb. Ann.*, **24**, 1; **34**, 232.

(5) *Lieb. Ann.*, **113**, 189.

(6) *Lieb. Ann.*, **37**, 58.

(7) *C. R.*, **116**, 1518.

(8) *Bull. Soc. Chim.*, (3), **29**, 586.

Parmi les combinaisons les plus intéressantes de CO avec les métaux nous mentionnerons le nickel carbonyle, le fer carbonyle et le cobalt carbonyle.

NICKEL CARBONYLE. — La première de ces combinaisons, le nickel tétracarbonyle, a été obtenue en 1890 par Mond, Langer et Quincke⁽¹⁾.

Ce dérivé remarquable a été découvert dans les conditions suivantes : du nickel réduit (obtenu en traitant par l'hydrogène vers 350° — 400° de l'oxyde de nickel NiO) est refroidi dans un courant d'hydrogène : quand la température est voisine de 50° — 60° , on remplace l'hydrogène par un courant d'oxyde de carbone; il se forme un corps gazeux qui est condensé dans un mélange de glace et de sel. La pression favorise la formation de ce dérivé : en présence d'air la réaction se fait mal, car le nickel est oxydé.

On obtient ainsi un liquide incolore, mobile, bouillant à 43° (Mond), à 45° (Berthelot), se solidifiant à -25° , de densité 1,356.

Les analyses de ce corps, la détermination de son poids moléculaire par la cryoscopie, mènent à la formule $\text{Ni}(\text{CO})_4$: sa chaleur de formation est $52^{\circ},2$.

Nous n'avons pas à faire ici l'histoire de ce corps : nous mentionnerons seulement que l'étude de ses propriétés a été faite par Mond, puis par Berthelot⁽²⁾, par Dewar et Jones⁽³⁾.

L'action de la chaleur sur le nickel tétracarbonyle est tout à fait différente suivant le mode de chauffage. Dilué dans un gaz inerte, bien exempt d'oxygène, il se décompose sans détonation vers 150° en donnant $\text{Ni} + 4\text{CO}$. Au contraire, chauffé brusquement, il donne du nickel, du gaz carbonique et du charbon. Cette décomposition est explosive et se fait avec un dégagement de 24^{cal} . Il brûle au contact de l'air en donnant de l'oxyde de nickel et CO_2 : les halogènes le détruisent avec mise en liberté de CO; un grand nombre de corps mettent également en liberté l'oxyde de carbone.

Au contact de l'air et de l'humidité il se transforme en un dérivé solide, jaune, ayant pour formule $\text{Ni}^3\text{C}^2\text{O}^3 + 10\text{H}^2\text{O}$.

Mond a proposé d'utiliser la décomposition de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ en Ni et CO, comme procédé d'extraction du nickel de ses minerais : mais cette méthode n'a pas donné de bons résultats, ce qui tient en partie

(1) *J. Chem. Soc.*, **57**, 751.

(2) *Bull. Soc. Chim.*, (3), **7**, 434.

(3) *J. Chem. Soc.*, **90**, 89; **85**, 212.

aux propriétés toxiques que possède la vapeur de ce corps. Le nickel tétracarbonyle, en outre de l'action toxique de l'oxyde de carbone, produit la paralysie des voies respiratoires.

COBALT CARBONYLE. — Le cobalt carbonyle, dont l'existence paraissait très vraisemblable, à la suite des recherches de Sabatier et Senderens, et dont la formation pouvait expliquer quelques phénomènes d'entraînement du cobalt observés par Schützenberger et Colson ⁽¹⁾, a été récemment isolé par Mond, Hirtz et Cowap ⁽²⁾. Quand on chauffe du cobalt divisé finement, dans une atmosphère d'oxyde de carbone, sous une pression de 100 atmosphères vers 150-160°, on obtient dans un récipient refroidi de gros cristaux orangés formés d'un cobalt carbonyle. Ce corps a pour formule $\text{Co}(\text{CO})_4$; sa densité à 18° est 1,827; il fond vers 42-46°, il est insoluble dans l'eau, soluble dans le sulfure de carbone, l'éther et l'alcool.

Il se décompose déjà à 15° et vers 130-135° il laisse du cobalt métallique. Il est relativement stable vis-à-vis des oxydants. L'analyse a été faite au moyen du brome.



FER CARBONYLE. — Berthelot ⁽³⁾, traitant vers 45° par un courant d'oxyde de carbone du fer très divisé obtenu par la calcination ménagée de l'oxalate ferreux dans l'hydrogène, observa la formation d'un dérivé volatil brûlant avec une flamme éclairante; cette flamme écrasée sur un corps froid donnait lieu à la formation d'un dépôt de fer ou d'oxyde de fer.

Peu de temps après, Mond et Quincke ⁽⁴⁾ signalèrent le même fait qui fut attribué à la formation d'un fer carbonyle analogue au nickel carbonyle.

La préparation du fer carbonyle est analogue à celle du nickel carbonyle.

D'après Mond et Langer ⁽⁵⁾ le fer carbonyle est un liquide jaune pâle, légèrement visqueux, distillant à 102°,7, se solidifiant vers 20°; sa densité est 1,494; l'analyse et la densité de vapeur mènent à la formule $\text{Fe}(\text{CO})_5$.

⁽¹⁾ *Bull. Soc. Chim.*, (2), 34, 671.

⁽²⁾ *Chem. News*, 98, 168.

⁽³⁾ *C. R.*, 112, 1343.

⁽⁴⁾ *Ber. chem. Ges.*, 24, 2248.

⁽⁵⁾ *J. chem. Soc.*, 59, 1090.

Un grand nombre de réactifs le décomposent avec mise en liberté d'oxyde de carbone; les oxydants le transforment en dérivés ferriques et gaz carbonique.

Sous l'influence de la lumière il est décomposé avec formation de lamelles jaune d'or, ayant pour formule $\text{Fe}^2_3(\text{CO})^7$ (Mond et Langer), $\text{Fe}^2(\text{CO})^9$ (Dewar et Jones) ⁽¹⁾.

L'existence du fer carbonyle rend compte des dépôts de fer métallique observés dans certaines opérations métallurgiques (caisses de cémentation, fours Siemens); elle explique l'existence de composés volatils du fer, reconnus dans certains gaz d'éclairage, composés qui seraient dus au mode d'épuration (Guntz) ⁽²⁾.

Composés d'addition avec les sels.

Un certain nombre de sels peuvent absorber l'oxyde de carbone en formant des combinaisons d'où l'oxyde de carbone peut être régénéré : nous avons déjà vu des exemples de ces combinaisons dans les métaux carbonyles.

Sels cuivreux. — En solutions acides ou ammoniacales ils absorbent CO, réaction mise souvent à profit pour la purification du gaz. Cette réaction découverte par Leblanc ⁽³⁾, a été surtout étudiée dans le cas du protochlorure Cu^2Cl^2 ; le sulfite cuivreux ammoniacal possède également la propriété d'absorber CO. On utilise surtout comme absorbant la solution chlorhydrique de Cu^2Cl^2 ; en traitant cette solution par un courant de CO, celui-ci est absorbé et le mélange tout d'abord reste liquide; si on continue, il se dépose une combinaison cristalline ayant pour formule $4\text{Cu}^2\text{Cl}^2, 3\text{CO} + 8\text{H}^2\text{O}$ ou peut-être $\text{Cu}^2\text{Cl}^2, \text{CO} + 2\text{H}^2\text{O}$, très altérable à l'air et décomposée par l'eau avec précipitation de Cu^2Cl^2 (Berthelot) ⁽⁴⁾. Cette dissolution de CO dans Cu^2Cl^2 se fait avec un dégagement de chaleur qui est d'environ 11^{cal},37 pour une molécule (28^g) de CO dissous (Hammerl) ⁽⁵⁾.

La solution ammoniacale de Cu^2Cl^2 absorbe aussi l'oxyde de car-

⁽¹⁾ *Chem. News*, **93**, 1, 14, 24; **95**, 97 et 109.

⁽²⁾ *Bull. Soc. Chim.*, (3), **7**, 278.

⁽³⁾ *C. R.*, **30**, 483.

⁽⁴⁾ *Ann. Phys. Chim.*, (3), **46**, 488.

⁽⁵⁾ *C. R.*, **89**, 97.

bone : cette solution peut réagir sur un grand nombre de corps (acétylène, aniline, etc.), en donnant des combinaisons cristallines (Harnitz-Harnitzsky) ⁽¹⁾.

Action sur PtCl₂. — Schützenberger ⁽²⁾ a obtenu plusieurs dérivés d'addition formés en portant du chlorure platinéux PtCl₂. Ces corps sont au nombre de trois, PtCl₂,CO — PtCl₂,2CO — 2PtCl₂,3CO. Pour les obtenir, sur du platine en éponge chauffé vers 250°, on fait passer d'abord un courant de chlore pour former le chlorure platinéux PtCl₂, puis l'oxyde de carbone ou encore un mélange de Cl + CO; dans la partie froide du tube il se sublime des cristaux jaunes formés de deux corps définis; l'un est jaune, fusible à 130° : c'est le composé 2PtCl₂,3CO; le second, presque incolore, a pour formule PtCl₂,2CO. Ce dernier chauffé vers 210° perd de l'oxyde de carbone et redonne le dérivé jaune qui est le principal produit formé pendant la réaction. Inversement le corps 2PtCl₂,3CO traité par CO à 155° redonne PtCl₂,2CO.

Les deux dérivés ci-dessus, chauffés à une température un peu supérieure à 250°, perdent une partie de leur oxyde de carbone : il reste un corps cristallisé en aiguilles jaune d'or, fusibles à 194° et ayant pour formule PtCl₂,CO.

Ces trois dérivés sont relativement stables dans une atmosphère de CO : entre 300° et 400° PtCl₂,CO est décomposé en platine et COCl₂.

Püllinger ⁽³⁾ en partant du bromure platinéux a obtenu le dérivé PtBr₂,CO : le même corps a été préparé par Mylius et Förster ⁽⁴⁾ en traitant par l'acide bromhydrique le dérivé PtCl₂,CO; ces auteurs ont préparé PtI₂,CO en traitant par l'acide iodhydrique le chloro-platinite de carbonyle PtCl₂,CO et PtS₂,CO en remplaçant HI par H₂S.

Synthèses effectuées avec l'oxyde de carbone.

L'oxyde de carbone, ayant la propriété de se fixer sur un grand nombre de corps, est souvent utilisé en chimie organique comme

⁽¹⁾ *Ber. chem. Ges.*, 9, 1606.

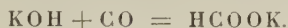
⁽²⁾ *Ann. Phys. Chim.*, (4), 21, 350.

⁽³⁾ *Ber. chem. Ges.*, 24, 2295.

⁽⁴⁾ *Ber. chem. Ges.*, 24, 2424.

agent de synthèse. Parmi les plus intéressantes de ces réactions, nous mentionnerons la synthèse des dérivés formiques.

La première de ces synthèses a été mentionnée en 1856 par Berthelot ⁽¹⁾ : dans un ballon contenant de l'oxyde de carbone on introduit une petite quantité de lessive de potasse ou de soude, on ferme le ballon et on maintient quelques heures à 100°; il y a formation d'un formiate alcalin par fixation directe de CO sur l'alcali



L'absorption se fait également à froid, mais elle est beaucoup plus lente; la présence d'alcool favorise la réaction; on peut également fixer CO sur les carbonates alcalins, mais la fixation est très lente.

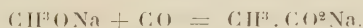
Ces fixations ont été étudiées dans des conditions différentes. Maquenne ⁽²⁾, en chauffant à 250° un mélange de vapeur d'eau et d'oxyde de carbone, en présence de corps poreux, a observé la formation d'une petite quantité d'acide formique : ce fait est intéressant, car il explique la présence de traces d'acide formique signalées dans les gaz d'éruptions volcaniques.

Les hydrures de potassium et de sodium traités par l'oxyde de carbone à une température de 350° donnent un formiate alcalin; il y a en même temps dépôt de charbon (Moissan) ⁽³⁾.



Un grand nombre de dérivés formiques ont été obtenus par Losanitsch et Jovitschitsch ⁽⁴⁾ en faisant réagir l'effluve sur un mélange d'oxyde de carbone et d'autres corps : avec l'hydrogène ils ont obtenu l'aldéhyde formique; avec la vapeur d'eau, l'acide formique; avec le méthane, l'acétaldéhyde; avec l'acide chlorhydrique, le chlorure de formyle; avec l'ammoniaque, la formamide, etc.

En remplaçant les alcalis par les alcoolates, la fixation d'oxyde de carbone donne des sels d'acides homologues supérieurs de l'acide formique. Berthelot ⁽⁵⁾ en fixant CO sur le méthylate de sodium a obtenu un acétate.



⁽¹⁾ *Ann. Chim. Phys.*, (3), **46**, 477.

⁽²⁾ *Bull. Soc. Chim.*, (2), **39**, 348.

⁽³⁾ *C. R.*, **134**, 261.

⁽⁴⁾ *Ber. chem. Ges.*, **30**, 136.

⁽⁵⁾ *Bull. Soc. Chim.*, (2), **5**, 1.

L'éthylate de sodium donne un propionate : ces réactions sont souvent compliquées par des décompositions secondaires.

D'après Wanklyn ⁽¹⁾ l'oxyde de carbone réagit sur le sodium-éthyle pour former une acétone, la propione $(C^2H^5)^2CO$.

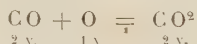
Signalons également la fixation de l'oxyde de carbone sur les phénols, qui mène à des aldéhydes phénols ; cette réaction n'est pas produite au moyen de l'oxyde de carbone lui-même, mais en faisant réagir sur le phénol un mélange de chloroforme et de potasse qui forme de l'oxyde de carbone. Le phénol ordinaire, dans ces conditions, donne un mélange d'aldéhydes ortho-oxybenzoïque et para-oxybenzoïque.



Caractères et analyse. — Voir la toxicologie de l'oxyde de carbone.

Composition. — La composition en volume de l'oxyde de carbone a été déterminée par Berthollet ⁽²⁾, au moyen d'une combustion eudiométrique.

On introduit dans un eudiomètre 100 centimètres cubes d'oxyde de carbone, 100 centimètres cubes d'oxygène et on fait passer l'étincelle. Il reste après l'action de l'étincelle un résidu de 150 centimètres cubes ; en agitant avec la potasse on enlève le gaz carbonique formé d'après la réaction



et il reste un résidu de 50 centimètres cubes formé d'oxygène.

Donc 100 volumes de CO ont pris 50 volumes d'oxygène pour former 100 volumes de gaz carbonique. Nous verrons, d'autre part, que dans 100 volumes de CO^2 nous avons 100 volumes d'oxygène, d'où il résulte que 100 volumes de CO renferment 50 volumes, soit moitié de leur volume d'oxygène ; l'oxyde de carbone contient donc moitié de son volume d'oxygène. Il n'est pas possible de déterminer le volume de la vapeur de carbone, car la densité de vapeur de cet élément est inconnue.

L'analyse en poids a été faite par Stas ⁽³⁾ au moyen d'une méthode analogue à celle employée par Dumas pour l'analyse de l'eau. Un

⁽¹⁾ *Phil. Mag.*, 30, 505.

⁽²⁾ *Mémoires d'Arcueil*, 2, 218.

⁽³⁾ *Bull. Ac. de Belgique*, 16, 9.

courant d'oxyde de carbone pur et sec était dirigé dans un tube de verre renfermant de l'oxyde de cuivre pesé. Il y a formation de gaz carbonique qui est recueilli et pesé dans des laveurs à potasse.

L'augmentation de poids donne la quantité de CO^2 formé, tandis que la perte de poids de Cu O correspond au poids d'oxygène qui a transformé CO en CO^2 . Stas trouva ainsi que le poids d'oxygène enlevé à l'oxyde de cuivre est égal à la moitié du poids d'oxygène existant dans le gaz carbonique.

L'oxyde de carbone renferme donc, pour 12 grammes de carbone, 16 grammes d'oxygène.

APPLICATIONS

L'oxyde de carbone joue un rôle très important dans un grand nombre d'opérations métallurgiques et industrielles; il est utilisé, soit comme réducteur puissant, soit comme combustible.

Dans les hauts fourneaux, l'oxyde de carbone est l'agent réducteur principal des oxydes de fer. Le gaz carbonique formé au niveau des tuyères est réduit à l'état d'oxyde de carbone par l'excès de charbon; bientôt l'action réductrice de ce gaz sur les oxydes de fer s'exerce, de sorte que, jusqu'au gueulard, la proportion de CO diminue, tandis que celle de CO^2 augmente. Néanmoins, à la sortie du gueulard, les gaz sont encore suffisamment riches en principes gazeux combustibles (oxyde de carbone et petite quantité d'hydrogène provenant de la décomposition de l'eau), de sorte qu'on les utilise pour chauffer les récupérateurs.

Dans d'autres métallurgies, celle du zinc par exemple, l'oxyde de carbone joue également le rôle de réducteur.

Depuis quelques années surtout, la transformation du charbon en combustible gazeux, c'est-à-dire en oxyde de carbone, a pris dans l'industrie un développement énorme, car ces combustibles gazeux présentent un grand nombre d'avantages sur les combustibles solides, notamment au point de vue de l'économie et de l'absence de cendres: on les utilise actuellement comme source de chaleur ou comme force motrice dans la grande et dans la petite industrie.

Les premières applications industrielles de ces gaz combustibles sont dues à un Français appelé Aubertot, qui utilisa, vers 1809, les gaz des hauts fourneaux pour le chauffage de forges, fours à puddler,

fours à chaux. Plus tard, en 1840, ces essais furent repris par Ebelmen en France, mais l'utilisation pratique est due surtout aux frères Siemens qui commencèrent leurs travaux vers 1856 en Allemagne.

La transformation des combustibles solides en combustibles gazeux est faite dans des appareils appelés gazogènes. En principe, ces gazogènes sont formés d'une chambre en maçonnerie dans laquelle on charge le combustible sur une épaisseur de 0,50 à 2 mètres. L'air arrivant au contact du combustible brûle d'abord le charbon, pour former du gaz carbonique, puis en traversant la couche de combustible il est réduit avec formation d'oxyde de carbone. Dans les premiers appareils le combustible gazeux était formé presque complètement d'oxyde de carbone mélangé naturellement de l'azote de l'air et d'une petite quantité d'acide carbonique, mais on reconnut bientôt que l'addition de vapeur d'eau enrichissait d'une façon remarquable le mélange gazeux en gaz combustibles ; en même temps la température des gazogènes était abaissée, ce qui évitait la fusion des cendres.

Quel est le rôle de l'eau dans ces réactions ?

L'eau en vapeur, passant sur du charbon porté au rouge, est réduite avec formation d'oxyde de carbone et d'hydrogène :



de sorte que, si la réaction était parfaite, le gaz résultant serait formé de volumes égaux d'hydrogène et d'oxyde de carbone. On utilise même sous le nom de gaz à l'eau un mélange dû exclusivement à cette réaction ; nous y reviendrons un peu plus loin.

Actuellement, on emploie presque exclusivement dans l'industrie ces gaz mixtes dont l'usage avait déjà, du reste, été indiqué par Siemens, mais dont l'application pratique est due à Dowson en 1878. Ces gaz mixtes sont également désignés sous le nom de gaz pauvres : leur pouvoir calorifique en effet, variant de 1200 à 1500 calories par mètre cube, est inférieur à celui d'autres gaz, notamment du gaz d'éclairage.

Les modèles de gazogène sont extrêmement nombreux et nous ne pouvons nous étendre ici sur ces appareils. L'eau nécessaire aux réactions est, dans certains cas, amenée à l'état de vapeur ; dans d'autres cas, la vapeur est produite à l'intérieur même du foyer, ce qui permet de supprimer tout appareil extérieur de vaporisation.

Dans les uns, le courant gazeux qui afflue à la sortie des appareils est sous pression (gazogènes soufflés); ils sont peu employés; dans les autres, les gaz sont aspirés, soit par un appareil spécial, soit par le moteur (gazogènes par aspiration surtout utilisés).

Les principaux types de gazogènes sont les appareils Benier, Taylor, Lencauchez, Pierson, Boutillier, Deutz.

Actuellement, les efforts des constructeurs tendent surtout à construire des appareils permettant d'utiliser comme combustibles solides des charbons gras dont la teneur en matières volatiles est de 15 à 20 pour 100, l'emploi de ces charbons étant presque impossible dans les appareils actuels; ces charbons, en effet, qui permettraient d'obtenir un gaz plus riche, donnent en même temps des goudrons dont la présence est préjudiciable aux organes des moteurs.

On peut, pour éliminer ces goudrons, faire subir aux gaz un lavage ou une purification préalable : il est plus simple de les détruire par la chaleur dans le gazogène lui-même en les brûlant ou de les dissocier au moyen d'une température élevée, ce qui enrichit le gaz en principes combustibles (hydrocarbures, hydrogène, carbone). Les dispositifs utilisés sont très variables; on utilise surtout le deuxième mode de transformation ⁽¹⁾.

L'oxyde de carbone forme également une partie des gaz combustibles entrant dans nombre de mélanges gazeux très employés (gaz d'éclairage, gaz Riché, gaz d'huile, etc.).

Pour terminer les applications de l'oxyde de carbone, nous dirons quelques mots du gaz à l'eau.

Nous avons vu que théoriquement ce gaz était formé de volumes égaux d'oxyde de carbone et d'hydrogène, mais dans la réalité il contient toujours une petite quantité d'anhydride carbonique, d'azote et de différentes impuretés.

Le principe de l'industrie du gaz à l'eau est dû à Jobard, de Bruxelles, puis à Gillard; Tessié du Mothay et Lowe ont perfectionné notablement les procédés. Les appareils utilisés dont nous ne donnerons que le principe appartiennent à deux groupes :

1° Appareils continus; dans des cornues contenant le charbon

⁽¹⁾ Voir sur les gazogènes à gaz pauvre deux articles de A. Rigaut, *Revue Scientifique*, nos 18 et 19, 1908, 2^e semestre.

et chauffées extérieurement, on fait arriver un courant de vapeur d'eau; on a :



2° Appareils sans chauffage extérieur; la préparation se fait en deux phases : dans la première, on chauffe le charbon au moyen d'un courant d'air qui porte le combustible à l'incandescence; dans la seconde partie, on substitue au courant d'air un courant de vapeur d'eau; le charbon s'éteignant peu à peu, on le porte de nouveau à l'incandescence par un courant d'air. Avec deux appareils on peut réaliser une fabrication continue. On utilise surtout la deuxième méthode.

Le gaz à l'eau convient parfaitement aux combustions, mais il est peu éclairant : on peut cependant l'utiliser dans des becs à incandescence. Pour lui communiquer un pouvoir éclairant, on peut, soit le faire passer dans un barillet contenant des hydrocarbures, soit faire arriver, en même temps que la vapeur d'eau, une certaine proportion d'huiles lourdes de houille ou de pétrole : le gaz à l'eau ainsi chargé de carbures arrive dans un surchauffeur incandescent qui décompose les carbures en formant des gaz moins condensés : on obtient ainsi un gaz éclairant qui peut être employé directement (appareil de Lowe).

Le gaz à l'eau est peu employé en Europe, il n'en est pas de même dans l'Amérique du Nord où 50 pour 100 des usines à gaz fabriquent du gaz à l'eau.

Il offre, au point de vue des applications domestiques, un grave inconvénient dû à sa toxicité. Il contient, en effet, 40 pour 100, au moins, d'oxyde de carbone, quand on utilise le gaz à l'eau non carburé et 18 à 25 pour 100 avec les gaz carburés. De plus, il ne possède pas d'odeur bien prononcée, de sorte qu'en cas de fuite rien ne fait pressentir le danger; pour obvier à cet inconvénient, on a proposé d'y ajouter une trace d'un dérivé très odorant (mercaptan éthylique); néanmoins, son usage ne s'est pas maintenu, sauf en Amérique.

CHAPITRE III

ANHYDRIDE CARBONIQUE CO^2

Historique. — Van Helmont (1577-1644), le premier, distingua le gaz carbonique de l'air ordinaire : il observa que, dans certaines circonstances, il pouvait y avoir formation d'un principe gazeux particulier qu'il désigna sous le nom de « Spiritus sylvestris » ; il reconnut l'existence de cet air sylvestre dans l'action des acides sur les substances calcaires, dans la combustion du charbon, dans les fermentations ; il attribua à ce gaz les effets pernicioeux observés dans la Grotte du Chien (environs de Naples), la combustion du charbon, les cuves en fermentation, et il étudia son action sur les flammes.

Les chimistes, au commencement du xviii^{e} siècle, Hales 1727, Boërhavé 1752, considéraient ce gaz comme identique à l'air atmosphérique, malgré l'observation faite par F. Hoffmann, au sujet de l'action de l'air sylvestre sur la matière colorante des fleurs bleues qui rougissent sous l'influence de ce gaz.

Black en 1757⁽¹⁾ montra nettement que le gaz de von Helmont était différent de l'air et précisa un certain nombre de ses modes de formation et de ses propriétés. Celles-ci furent fixées définitivement par les recherches de plusieurs savants, parmi lesquels nous pouvons mentionner Cavendish⁽²⁾, Priestley⁽³⁾ et surtout Bergmann. Ce dernier savant est l'auteur d'une monographie⁽⁴⁾ « de acido aëreo », dans laquelle sont nettement indiquées les principales propriétés du gaz carbonique.

Jusqu'aux recherches de Lavoisier, la véritable nature du gaz carbonique fut méconnue, et ce gaz avait reçu les noms les plus divers :

⁽¹⁾ *Med. and Phil. Comm. Soc. Edinburg.*

⁽²⁾ *Phil. Trans.*, 1766 et 1784.

⁽³⁾ *Exp. and Observ. on diff. Kinds of air*, 1, 43.

⁽⁴⁾ *Opusc.*, I, 1, 2^e édit., 1788.

air artificiel (Boyle), air fixe, air fixé, acide ou air méphitique (Macquer), acide aérien (Bergmann), acide crayeux (Bucquet). Les chimistes, conformément aux idées admises à cette époque, le considéraient comme une combinaison d'air vital et de phlogistique. Sa véritable nature fut fixée par Lavoisier⁽¹⁾, peu de temps après la découverte de l'oxygène : ce savant, en brûlant du carbone dans l'oxygène, obtint un gaz absorbable par la potasse, et qui n'était autre que le gaz carbonique, il rapprocha le corps formé dans la combustion du charbon des acides obtenus dans la combustion du soufre et du phosphore et le désigna sous le nom d'acide carbonique.

État naturel. — Le gaz carbonique libre ou combiné est très répandu dans la nature. L'air contient normalement de petites quantités de ce gaz. Dans certains cas, il peut s'accumuler en forte proportion et nous citerons, à titre d'exemple, la Grotte du Chien à Naples et les vallées empoisonnées de Java ; on connaît un grand nombre d'endroits où des dégagements naturels de gaz carbonique ont été observés, notamment en Allemagne, dans la vallée du Rhin, en France, à Vichy, etc. Les volcans en activité dégagent une énorme quantité de ce gaz, ainsi que cela a été observé par Diego Franco⁽²⁾ dans une éruption du Vésuve. Moissan⁽³⁾, dans les gaz du Mont Pelé, a reconnu la présence de CO_2 . Ce gaz, d'après A. Gautier⁽⁴⁾, proviendrait de l'action de l'eau, même avant la température du rouge sur les carbonates naturels, spécialement sur la sidérose.

Toutes les eaux de sources, de rivières, de fleuves, contiennent en dissolution une certaine quantité de gaz carbonique : dans certaines sources, la proportion est assez forte pour communiquer à ces eaux une saveur acidulée (Vichy, Spa, etc.).

L'eau de mer tient en dissolution une quantité notable d'anhydride carbonique. On le trouve également dans l'humus et la terre arable.

Beaucoup de minéraux contiennent de l'anhydride carbonique occlus dans leur masse, soit sous forme de gaz comprimé, soit même liquéfié. Il résulte en effet des observations de Hartley⁽⁵⁾ que CO_2 , dans ces cristaux, doit être considéré comme étant à l'état liquide.

⁽¹⁾ *Mém. Acad. Roy. des sc.*, **1781**, 448 à 467.

⁽²⁾ *Ann. Chim. Phys.*, (4), **30**, 87.

⁽³⁾ *C. R.*, **135**, 1085.

⁽⁴⁾ *Bull. Soc. Chim.*, (3), **29**, 193.

⁽⁵⁾ *Chem. Soc.*, **29**, 137; **30**, 237.

D'ailleurs les conditions dans lesquelles il y a formation de gaz carbonique sont pour ainsi dire innombrables; la respiration de tous les êtres vivants, animaux et végétaux, donne lieu à sa formation; toutes les matières carbonées servant à l'éclairage et au chauffage, un grand nombre de fermentations, la putréfaction des substances organiques, sont également des sources de gaz carbonique; on conçoit donc qu'il se trouvera dans tous les tissus ou liquides animaux ou végétaux.

Le sang artériel ou veineux tient en dissolution une certaine quantité de CO^2 , et de nombreuses recherches ont été faites sur ce point; d'après Paul Bert⁽¹⁾, il n'y a pas dans le sang de gaz carbonique libre et ce corps est combiné aux alcalis; si les alcalis sont saturés et si le gaz libre apparaît à l'état de simple dissolution, la mort survient rapidement. Sous forme de combinaisons l'acide carbonique est également très répandu; une grande partie de l'écorce terrestre est constituée par différents carbonates métalliques; en particulier, le carbonate de calcium se trouve en quantité énorme dans les divers terrains ou comme partie essentielle de tissus animaux (système osseux, coquilles des mollusques et des crustacés, corail, etc.).

MODES DE FORMATION

Les conditions dans lesquelles peut se former le gaz carbonique sont extrêmement nombreuses et nous nous bornerons à indiquer les plus importantes.

D'une façon générale les modes de formation du gaz carbonique peuvent être ramenés à trois :

1^o Formation par oxydation du carbone ou des dérivés du carbone, soit sous l'influence de l'oxygène ou de l'air, soit par l'action des oxydants.

2^o Formation en partant des carbonates traités par la chaleur ou par les acides.

3^o Formation dans la décomposition de certaines substances organiques (chaleur, fermentations, putréfaction).

Toutes les variétés du carbone (diamant, graphite, carbone

⁽¹⁾ *C. R.*, **87**, 628.

amorphe, brûlent à une température convenable au contact de l'oxygène ou de l'air en se transformant en CO^2 si la quantité d'oxygène est suffisante. La température d'inflammation dans l'oxygène varie essentiellement avec le degré de polymérisation de la substance carbonée; elle est plus élevée pour les diamants (800° - 875°) que pour les graphites (650° - 700°) et les carbones amorphes (500° - 500°) (Moissan)⁽¹⁾.

Le charbon agissant comme réducteur est transformé en gaz carbonique par certains corps riches en oxygène.

La vapeur d'eau est décomposée par le charbon au rouge avec formation de CO^2 qui est réduit en oxyde de carbone par un excès de carbone. De même l'anhydride sulfureux est réduit par le charbon à haute température (Eiloart)⁽²⁾.

La combustion des matières carbonées au contact de l'oxygène ou de l'air donne de l'acide carbonique; si la quantité d'oxygène est suffisante il ne se forme que CO^2 ; dans le cas contraire on a un mélange de $\text{CO} + \text{CO}^2$.

La respiration des animaux, qui n'est autre chose qu'une combustion lente, donne du gaz carbonique. Dans les plantes il y a également des combustions internes qui sont une source d'acide carbonique (Berthelot et André)⁽³⁾.

Les carbonates sont décomposés à une température plus ou moins élevée avec dégagement d'anhydride carbonique. Certains bicarbonates, ceux de calcium, de magnésium, par exemple, sont complètement dissociés à la température ordinaire en carbonates neutres $+ \text{CO}^2$. Ils sont plus stables en présence de l'acide carbonique en dissolution surtout en présence d'acide carbonique sous pression. Les bicarbonates alcalins sont plus stables; cependant le sel de sodium possède déjà à 55° une tension de dissociation sensible, observée aussi pour le bicarbonate de potassium à 85° ; ils sont décomposés à des températures plus élevées. Il en est de même pour ces sels en solution.

Parmi les carbonates neutres les uns sont inconnus à la température ordinaire (aluminium), d'autres sont décomposés à des températures peu élevées; le carbonate de manganèse chauffé vers 500°

⁽¹⁾ *Bull. Soc. Chim.*, (3), **29**, 101.

⁽²⁾ *Chem. News*, **52**, 183.

⁽³⁾ *C. R.*, **101**, 24.

perd son anhydride carbonique; dans d'autres cas, il faut des températures plus élevées. Avec les carbonates des métaux alcalino-terreux la décomposition est incomplète et croît avec la température, ou si on fait intervenir la vapeur d'eau ou un gaz étranger.

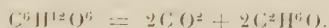
Les carbonates alcalins eux-mêmes sont partiellement décomposés à des températures inférieures à leur point de fusion [Lebeau⁽¹⁾]. La tension de dissociation est très faible sous l'influence seule de chaleur, mais elle croît en présence de la vapeur d'eau ou d'un gaz inerte. Tous les carbonates sont décomposés par les acides forts avec dégagement de CO_2 , réaction qui est presque toujours utilisée pour la préparation du gaz carbonique.

Les acides insolubles tels que la silice décomposent les carbonates à haute température en donnant du gaz carbonique.

Les acides faibles comme l'acide sulfhydrique, si on les fait agir en quantité suffisante, déplacent également CO_2 des carbonates.

Beaucoup de substances organiques sont décomposées par la chaleur avec dégagement de CO_2 . Certains acides organiques soumis à la distillation laissent dégager la totalité ou une partie du gaz carbonique provenant de leurs groupements carboxyliques CO_2H ; nous pouvons citer les acides benzène-carboniques, carbopyridiques, carboquinoléiques, etc.

Dans beaucoup de fermentations il y a dégagement de gaz carbonique : c'est ainsi que dans la transformation du glucose en alcool il y a formation de CO_2 :



Dans la fermentation butyrique du glucose, dans la fermentation de la glycérine avec formation d'alcool, dans la fermentation forménique de la cellulose, il y a également dégagement de gaz carbonique.

Dans la putréfaction des matières organiques il y a toujours dégagement de gaz carbonique.

PRÉPARATION

Pour préparer le gaz carbonique on utilise certains des modes de formations signalés plus haut.

(1) *C. R.*, **136**, 1256; **137**, 1255; — *Bull. Soc. Chim.*, (3), **35**, 5.

1° *Sources naturelles.* — Dans certaines régions on peut recueillir et employer pour différents usages le gaz provenant de dégagements naturels : à Vichy, on prépare le bicarbonate de sodium en traitant le carbonate neutre par le gaz carbonique provenant des eaux thermales qui laissent dégager ce gaz en quantité. En Allemagne, dans la vallée du Rhin principalement, on recueille le gaz carbonique provenant soit de sources naturelles, soit du forage de puits plus ou moins profonds. Le gaz est quelquefois assez pur pour qu'on puisse le transformer de suite en acide carbonique liquide; dans d'autres cas, on le purifie en le faisant absorber par du carbonate de sodium, puis en décomposant le bicarbonate formé.

2° *Décomposition des carbonates par les acides.* — C'est le procédé le plus employé dans les laboratoires et même dans certaines industries (eaux gazeuses, limonades).

Le carbonate le plus souvent traité est un carbonate de calcium naturel, le marbre blanc concassé à cause de sa structure compacte d'où résulte une attaque lente et régulière par les acides, ou la craie, ou encore la dolomie, carbonate double de calcium et de magnésium.

Le choix de l'acide n'est pas indifférent : avec l'acide chlorhydrique il y a formation de chlorure de calcium très soluble et l'attaque est régulière; il faut avoir soin de diluer l'acide pour éviter l'entraînement de gaz chlorhydrique. L'acide sulfurique est plus économique et n'est que très peu entraîné, mais dans l'attaque du calcaire, il y a formation de sulfate de calcium peu soluble et qui empêche l'attaque du carbonate; il faut opérer alors dans des appareils munis d'agitateurs; dans la fabrication des eaux gazeuses on utilise le plus souvent la craie et l'acide sulfurique.

La préparation du gaz carbonique se fait dans les appareils les plus divers, flacons à deux tubulures, appareils continus de Kipp, de Sainte-Claire Deville, etc.

Dans l'industrie on utilise des vases doublés de plomb et munis d'agitateurs mus à la main ou mécaniquement; le gaz est lavé dans une petite quantité d'eau pour retenir l'acide entraîné.

Le gaz carbonique ainsi préparé contient toujours de l'air, ce qui n'offre que peu d'inconvénient dans beaucoup de cas. Si on veut avoir le gaz tout à fait pur, il faut purifier le produit brut. On a proposé bien des procédés pour avoir le gaz pur. Bornträger⁽¹⁾ fait

(1) *Ztschr. f. anal. Chem.*, 29, 140.

arriver une solution de bisulfate de sodium sur du marbre, le gaz est lavé, desséché, puis recueilli sur le mercure; on a proposé également d'utiliser l'action des acides sur un mélange de carbonate de sodium et de carbonate de potassium fondu.

Le meilleur procédé pour avoir le gaz tout à fait pur consiste à le préparer d'après le dispositif indiqué par Moissan⁽¹⁾ pour l'obtention des gaz purs. Le gaz carbonique formé dans l'action de l'acide chlorhydrique sur le marbre est lavé dans une solution de bicarbonate alcalin, puis purifié sur une longue colonne de bicarbonate de sodium; de là il arrive dans un petit tube laveur maintenu à -70° par un mélange d'acétone et d'acide carbonique, puis dans un petit tube en U muni de renflements sphériques et maintenu également à -70° . Dans ces deux tubes le gaz est dépouillé de toute trace d'humidité. Le gaz carbonique arrive ensuite dans un petit condensateur maintenu à -182° par l'oxygène liquide; entre ce condensateur et le deuxième tube desséchant se trouve un robinet à 3 voies permettant de faire communiquer le condensateur soit avec l'appareil producteur, soit avec une cuve à mercure au moyen d'un tube à dégagement de 80 centimètres de longueur. Le gaz carbonique est solidifié dans le petit condensateur qui, par une de ses extrémités, est relié à une trompe à mercure. Quand on a suffisamment de CO_2 solide dans le condensateur, on interrompt la communication du tube condensateur et de l'appareil producteur au moyen du robinet à 3 voies, puis on fait le vide et la trompe est fermée. Le vase de Dewar à oxygène liquide est retiré et l'acide carbonique solide se réchauffant laisse dégager le gaz qui est recueilli dans des flacons pleins de mercure sec. Le gaz obtenu est tout à fait sec et ne contient pas d'air.

Le gaz servant à la fabrication des eaux gazeuses possède quelquefois une odeur désagréable quand il a été obtenu dans l'action de l'acide sulfurique sur la craie. Stenhouse⁽²⁾ et Förster⁽³⁾ proposent de le purifier en le faisant passer sur du charbon de bois concassé. Rheinsch⁽⁴⁾ conseille de calciner d'abord le calcaire ou la dolomie pour détruire les matières bitumineuses.

3° *Décomposition des carbonates par la chaleur.* — Ce procédé

⁽¹⁾ Bull. Soc. chim., (3), 31, 718.

⁽²⁾ Lieb. Ann., 106, 125.

⁽³⁾ Jahresber., 1879, 1107.

⁽⁴⁾ Jahresber., 1863, 145.

est quelquefois utilisé dans les laboratoires : on prend des carbonates se décomposant à température peu élevée (carbonate de manganèse, bicarbonate de sodium).

Les procédés de préparation par calcination des carbonates sont plutôt industriels.

Dans la fabrication de la chaux par décomposition des calcaires, il se dégage une quantité énorme d'anhydride carbonique mélangé avec de l'air, de l'azote, etc., de sorte que les gaz des fours à chaux contiennent de 25 à 30 pour 100 d'anhydride carbonique : ces gaz peuvent être utilisés tels que sucreries, soudes à l'ammoniaque, etc. S'ils doivent servir à la fabrication de l'acide carbonique liquide, il faut les purifier.

4^e Enfin dans certains cas on utilise d'autres procédés : quelques usines à acide carbonique liquide partent du gaz à l'eau, c'est-à-dire du mélange de CO, CO², H, Az provenant du passage de l'air humide dans un gazomètre à coke ; ces gaz sont complètement brûlés dans des appareils spéciaux, puis le mélange riche en CO² est lavé dans une petite quantité d'eau et absorbé par une lessive alcaline.

On a proposé également d'utiliser le gaz carbonique provenant de la fermentation alcoolique, spécialement dans les distilleries, brasseries. Mais ce gaz possède toujours une odeur spéciale due à des substances volatiles entraînées, de sorte qu'il est peu employé. Cependant certaines distilleries françaises fonctionnant par le procédé dit à l'Amylo recueillent les torrents de CO² dégagés, purifient le gaz par le procédé Mœus tenu secret, du moins en ce qui concerne la nature des produits employés pour la purification, puis le liquéfient (¹).

Fabrication de l'acide carbonique liquide. — Pour terminer ce qui touche à la préparation du gaz carbonique nous dirons quelques mots de la fabrication de l'acide carbonique liquide (²).

Le gaz carbonique obtenu par l'un des procédés industriels énumérés ci-dessus est rarement assez pur pour être transformé directement en acide liquide, car la présence de quantités même faibles de gaz non absorbables par la potasse est un grand obstacle à la liquéfaction. Il faut donc faire subir une purification préalable

(¹) LÉON GUILLET. *Moniteur scientifique*, 1901, 45, 96.

(²) Pour ce qui concerne la fabrication, l'industrie et les emplois de l'acide carbonique liquide, voir deux articles très documentés de E. Mathias, *Revue générale des Sciences*. 1902, 180, 230.

et indispensable quand le gaz carbonique provient de la calcination des calcaires ou de la combustion du charbon.

Pour cela les gaz arrivent à la partie inférieure de tours analogues à la tour de Glover, tandis que de haut en bas circule une lessive alcaline (solution de carbonate de sodium ou de carbonate de potassium). Avec le sel de soude on obtient du bicarbonate solide qui est recueilli, le bicarbonate de potassium beaucoup plus soluble reste en solution.

Les bicarbonates solides ou dissous sont chauffés dans des appareils spéciaux et donnent du gaz carbonique presque pur : le gaz traverse des filtres à charbon de bois, puis il est desséché, sur l'acide sulfurique ou sur du chlorure de calcium ; de là il arrive aux appareils de compression.

Ces appareils, sur lesquels nous ne pouvons insister ici, sont des compresseurs en cascade : un premier compresseur fait subir au gaz une pression de 10 kilogrammes ; de là, il est refroidi par un passage dans un serpentin à eau froide, puis il arrive dans un second compresseur où une pression plus énergique le liquéfie.

L'acide carbonique liquide est reçu dans des bouteilles cylindriques à fond hémisphérique, faites d'acier embouti, étiré et sans soudure ; les bouteilles, fermées par un robinet à pointeau, portent un canal latéral par lequel le liquide s'écoulera. Elles sont essayées tous les trois ans et doivent supporter sans fuite, ni déformation, une pression de 250 kilogrammes.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

L'anhydride carbonique à la température et à la pression ordinaires est un gaz incolore, inodore, d'une saveur faiblement acide, non combustible ; il est facile à liquéfier et à solidifier. L'étude de ses propriétés physiques a donné lieu à un nombre considérable de travaux, de sorte que c'est un des corps dont les propriétés physiques sont le mieux connues. Nous diviserons l'étude des données physiques relatives à l'anhydride carbonique en trois parties, suivant l'état sous lequel on l'envisage :

- 1^o Anhydride carbonique gazeux ;
- 2^o Anhydride carbonique liquide ;
- 3^o Anhydride carbonique solide.

I. — ANHYDRIDE CARBONIQUE GAZEUX.

Densité. — La densité par rapport à l'air est 1,5291 (Regnault) ⁽¹⁾ à 0° et, sous la pression 760 millimètres, 1,52418 à 100°; d'après Lord Rayleigh ⁽²⁾ 1,52909 à 0°. 1 litre à 0° et 760 pèse 1g,977414 (Regnault). 1g,9768 (Guye) ⁽³⁾. La densité par rapport à l'hydrogène est 22. La forte densité du gaz carbonique explique pourquoi ce gaz peut s'accumuler dans les mines, cavernes, fosses, etc.

Compressibilité. — La compressibilité du gaz carbonique a été l'occasion de la part des physiciens d'un nombre considérable de travaux sur lesquels nous ne pouvons insister. Nous citerons, parmi les plus importantes de ces recherches, celles d'Andrews ⁽⁴⁾, d'Amagat ⁽⁵⁾, de Blaserna ⁽⁶⁾, de Mascart ⁽⁷⁾, de Roth ⁽⁸⁾, etc.

Il en résulte que la loi de Mariotte ne peut être appliquée dans le cas du gaz carbonique que pour de faibles pressions. Il est plus compressible que ne l'indique la loi de Mariotte : pour une pression de 16 atmosphères par exemple, le volume est réduit à un vingtième, l'écart est donc considérable. A des températures élevées, vers 100° (Amagat), l'écart disparaît et les résultats se rapprochent de ceux obtenus par le calcul en appliquant la loi de Mariotte. A des températures plus élevées l'écart diminue encore, ce qui tient aux variations du coefficient de dilatation.

Dilatation. — L'étude du coefficient de dilatation a été faite généralement par les auteurs indiqués à propos de la compressibilité. Entre 0° et 100° ce coefficient serait, d'après Regnault, 0,003719. D'après Amagat le coefficient est 0,003724 à 0°; il diminue avec la température et serait 0,003695 à 100°, 0,003687 à 200°. Ce coefficient, d'après Andrews, augmente sous de fortes pressions; il devient beaucoup plus grand que celui de l'air et tend à se rapprocher de

⁽¹⁾ *Relation des expériences, etc.*, 1, 150; *Jahresber.*, 1847, 135; 1863, 89.

⁽²⁾ *Proc. Roy. Soc.*, 62, 204.

⁽³⁾ *Arch. Sc. phys. et nat. de Genève*, (4), 24, 31-32.

⁽⁴⁾ *Ann. Chim. Phys.*, (4), 21, 208.

⁽⁵⁾ *C. R.*, 63, 1170; 73, 183; 90, 995; 93, 306.

⁽⁶⁾ *C. R.*, 69, 132.

⁽⁷⁾ *C. R.*, 78, 617.

⁽⁸⁾ *Pogg. Ann.*, (2), 41, 1 à 36.

celui de CO_2 liquide : sous la pression de 40 atmosphères, de 6° à 63° , il est égal à 0,009841.

Quelles que soient la température et la pression, le coefficient de dilatation du gaz carbonique est toujours plus élevé que celui de l'air.

Solubilité. — Le gaz carbonique est soluble dans l'eau; d'après Bunsen ⁽¹⁾, à la pression normale entre 0 et 20° , le coefficient de solubilité peut être représenté au moyen de la formule suivante obtenue par interpolation.

$$C = 1,7967 - 0,07761 t + 0,001642 t^2.$$

À 15° l'eau dissout à peu près son volume de gaz. La loi de Henry et Dalton, d'après laquelle les volumes de gaz absorbés réduits à 0° et 760 millimètres devraient être proportionnels aux pressions, ne s'applique au gaz carbonique que pour les faibles pressions. Les résultats obtenus par les différents observateurs sont peu concordants. De Khanikoff et Louguinine ⁽²⁾ admettent que la solubilité croît plus vite que la pression. De Wroblewski ⁽³⁾ admet au contraire que la solubilité croît moins vite que la pression tout en tendant vers une certaine limite, à température constante : à pression constante, le coefficient de solubilité augmente quand la température diminue. Le gaz carbonique est plus soluble dans l'alcool que dans l'eau : à 0° un litre d'alcool dissout 4¹,3295.

Bunsen a donné la formule suivante pour la solubilité dans l'alcool en fonction de la température.

$$C = 4,32955 - 0,09395 t + 0,00124 t^2.$$

D'autres auteurs ont étudié la solubilité dans le chloroforme, l'éther de pétrole, etc. D'après Noak ⁽⁴⁾ le poids de CO_2 absorbé par l'acide sulfurique concentré serait négligeable, ce qui est important au point de vue des analyses.

L'absorption du gaz sulfurique par les solutions salines a donné lieu à plusieurs recherches. Quand il n'y a pas réaction chimique, la présence des sels diminue d'habitude la solubilité [Fernet ⁽⁵⁾,

⁽¹⁾ *Lieb. Ann.*, **93**, 20.

⁽²⁾ *Ann. Chim. Phys.*, (4), **11**, 412.

⁽³⁾ *C. R.*, **94**, 1355.

⁽⁴⁾ *Jahresber.*, **1847**, 334.

⁽⁵⁾ *Ann. Chim. Phys.*, (3), **47**, 360.

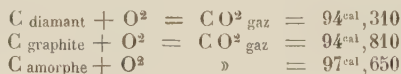
Setschenoff⁽¹⁾]. Il en est de même pour le sucre de canne. Au contraire, il y a augmentation de la solubilité si le gaz carbonique peut réagir sur le sel. Nous signalerons quelques-uns de ces faits à propos de l'acide carbonique CO^3H^2 (voir p. 70).

Diffusion. — La diffusion du gaz carbonique a été étudiée par Graham⁽²⁾. A travers un tube capillaire la vitesse de diffusion de CO^2 est 0,72 pour $\text{O} = 1$; dans des ouvertures en mince paroi, 0^{mm},5, les chiffres s'écartent peu de ceux calculés par rapport à l'oxygène. Il n'en est plus de même pour des ouvertures plus larges. Le gaz carbonique ne se diffuse pas à travers le platine chauffé au rouge.

Chaleur spécifique. — La chaleur spécifique sous pression constante varie avec la température : d'après Regnault⁽³⁾ elle est entre — 50 et + 10° 0,18427, de + 10 à 100° 0,202246, + 100 à 210° 0,21692.

Le rapport des chaleurs spécifiques à pression constante C et à volume constant c a été déterminé par plusieurs physiciens : il est voisin de 1,5.

Chaleur de formation. — La chaleur de formation a été déterminée par Berthelot et Petit⁽⁴⁾ pour les trois variétés de carbone ; les chiffres suivants ont été obtenus :



La chaleur de dissolution dans l'eau est 5°c,6.

Propriétés optiques. — L'indice de réfraction du gaz carbonique est 1,000449 en moyenne.

Le spectre a été étudié par Wüllner⁽⁵⁾ et Wesendonck⁽⁶⁾.

II. — ACIDE CARBONIQUE LIQUIDE.

Le gaz carbonique est facilement liquéfiable : il a été obtenu liquide pour la première fois par Faraday⁽⁷⁾ dans le tube à deux branches; l'une maintenue à la température ordinaire contenait un

⁽¹⁾ Bull. Soc. chim., (2), 46, 821.

⁽²⁾ Proc. R. Soc., 12, 611; Chem. News, 8, 79, 91; Pogg. Ann., 120, 415; Ann. Chim. Phys., (4), 1, 154.

⁽³⁾ C. R., 36, 676.

⁽⁴⁾ Ann. Chim. Phys., (6), 48, 80.

⁽⁵⁾ Pogg. Ann., 144, 481; (2), 14, 355.

⁽⁶⁾ Proc. Roy. Soc., 32, 380.

⁽⁷⁾ Philos. Trans., 1823, 160

carbonate et de l'acide sulfurique, l'autre était refroidie au moyen d'un mélange réfrigérant. Depuis, l'acide carbonique a été obtenu couramment au moyen d'un certain nombre d'appareils et actuellement c'est un produit industriel couramment utilisé.

L'un des premiers appareils qui ont permis d'obtenir une certaine quantité d'acide carbonique liquide est dû à Thilorier⁽¹⁾ : cet appareil n'est en somme qu'une application du tube à deux branches de Faraday : il est formé de deux cylindres en fonte disposés l'un horizontalement, l'autre verticalement : ces deux cylindres peuvent communiquer au moyen d'un tube de cuivre de faible diamètre. Le cylindre vertical est monté sur deux tourillons sur lesquels il peut basculer ; dans ce cylindre on introduit du bicarbonate de sodium puis un tube contenant de l'acide sulfurique à 1 p. 5 ; l'appareil étant installé, on fait basculer le cylindre de sorte que l'acide tombe sur le bicarbonate ; le gaz au moyen du tube de cuivre arrive dans le cylindre horizontal dans lequel il se comprime et se liquéfie sous sa propre pression. Il est nécessaire de refroidir au moyen de l'eau le cylindre dans lequel se fait la liquéfaction. Cet appareil construit en fonte ne présentait pas une solidité suffisante et fut la cause d'un certain nombre d'accidents⁽²⁾. Il a été modifié par Deleuil, puis par Donny et Mareska, qui remplacèrent les cylindres de fonte par des réservoirs de cuivre garnis intérieurement d'une feuille de plomb.

Depuis on a imaginé un grand nombre de dispositifs : en particulier l'appareil de Cailletet permet de montrer facilement dans un cours la liquéfaction du gaz carbonique. Actuellement l'anhydride carbonique liquide est livré par l'industrie.

Propriétés physiques. — L'anhydride carbonique liquide est incolore ; il ne se mélange pas à l'eau et se dissout facilement dans l'alcool et l'éther, très peu dans le pétrole et dans le sulfure de carbone.

Les chiffres exprimant la densité sont variables suivant les auteurs : Thilorier a donné les valeurs suivantes : 0,83 à 0°, 0,90 à — 20°. Mitchell⁽³⁾ a trouvé 0,95 à 0°, 0,855 à 10°, 0,7585 à 20° ; Cailletet

(1) *Ann. Chim. Phys.*, (2), **60**, 427.

(2) En 1841, Osmin Hervy, préparateur de chimie à l'École de pharmacie de Paris fut tué par l'explosion d'un de ces appareils.

(3) *Lieb. Ann.*, **37**, 354.

et Mathias⁽¹⁾ ont obtenu 1,057 à -54° , 0,910 à 1° , 0,840 à $+11^{\circ}$, 0,726 à $+22^{\circ}$, 2. On voit que la densité diminue rapidement avec la température, ce qui tient à ce que le coefficient de dilatation est considérable, fait observé généralement dans les gaz liquéfiés, pour lesquels le coefficient de dilatation est plus grand que pour les gaz; pour l'anhydride carbonique liquide il est de 0° à 10° 0,00655, de 10° à 50° 0,02067. Au point critique, la densité de l'anhydride liquide n'est plus que 0,46.

La température d'ébullition est voisine de -78° à -79° sous la pression de 760^{mm}. Regnault⁽²⁾ à la pression 767^{mm} a obtenu des chiffres variant de -77° , 75 à -78° , 16. Villard et Jarry⁽³⁾ ont trouvé -79° pour la pression de 1 atmosphère, -56° , 7 pour $p = 5^{\text{atm}}$, 1, -125° pour $p = 5^{\text{mm}}$.

La tension de vapeur à différentes températures a donné lieu à beaucoup de déterminations. Faraday⁽⁴⁾ a déterminé les pressions pour des températures variant de -97° , 4 à 0° , Regnault⁽⁵⁾ de $+25^{\circ}$ à $+45^{\circ}$, Cailletet⁽⁶⁾ de -80° à -54° .

Le tableau suivant emprunté à Le Chatelier (*Leçons sur le carbone*, p. 164) indique quelques-unes de ces valeurs.

Température.	Pression en atmosphères.
-125°	0,007
-79°	1
-56° , 7	5,1 (point de fusion)
0°	34,25
10°	44,35
20°	56,30
31° , 4	73 (point critique).

Point critique. — La détermination du point critique, c'est-à-dire de la température au-dessus de laquelle le gaz carbonique ne peut être liquéfié quelle que soit la pression, a été l'objet de nombreuses déterminations sur lesquelles nous ne pouvons insister. Les plus importants de ces travaux sont ceux d'Andrews⁽⁷⁾, qui a donné $+30^{\circ}$, 92 et pour la pression correspondante (pression critique) 77 at.

(1) *C. R.*, 402, 1202.

(2) *Ann. Chim. Phys.*, (3), 26, 257; *C. R.*, 28, 325.

(3) *C. R.*, 420, 1413.

(4) *Phil. Trans.*, 1845, 1, 455.

(5) *Rel. des exp.*, 2, 625.

(6) *Arch. de Genève*, 66, 16.

(7) *Trans. of Roy. Soc.*, 159, 583; 166, 421.

Sarrau ⁽¹⁾ a obtenu par le calcul $t = 32$, $p = 77$ at. D'autres auteurs ont obtenu des valeurs analogues.

L'anhydride carbonique liquide ne conduit ni la chaleur ni l'électricité. Ses propriétés dissolvantes se rapprochent de celles de l'alcool et de l'éther : il dissout le camphre, la naphthaline, les résines, l'acide borique, etc. ; il n'a pas d'action sur le tournesol et n'absorbe pas le caoutchouc. Il ne dissout ni le soufre ni le phosphore (Cailletet) et ne paraît pas doué d'une activité chimique bien développée ; il transforme le carbonate neutre de potassium en bicarbonate, mais ne se fixe pas sur le carbonate de calcium.

Son indice de réfraction à 15° est 1,196.

III. -- ACIDE CARBONIQUE SOLIDE.

L'anhydride carbonique peut être très facilement obtenu à l'état solide : il suffit pour cela d'ouvrir le robinet d'un réservoir contenant le gaz liquéfié et d'incliner l'appareil comme si on voulait faire sortir le liquide : CO_2 au contact de l'air se vaporise rapidement en absorbant une forte quantité de chaleur qu'il emprunte en grande partie à lui-même, de sorte que le liquide se congèle sous forme de neige : on recueille cette neige dans une boîte spéciale, ou simplement dans un sac.

Drion et Loir ⁽²⁾ ont solidifié le gaz carbonique dans le gaz ammoniac liquide en faisant évaporer dans le vide une certaine quantité d'ammoniac au milieu duquel était disposé l'anhydride carbonique : ils obtinrent ainsi une masse transparente qui, soumise à l'écrasement, se divise en petits cristaux d'apparence cubique et mesurant plusieurs millimètres de côté.

L'anhydride carbonique solide présente une particularité extrêmement curieuse. Son point de fusion — 56°,7 est situé au-dessus du point d'ébullition — 79°, d'où il résulte que le solide passe directement de la forme solide à la forme gazeuse sans se liquéfier. Quand on amène brusquement le gaz liquéfié des récipients à la pression atmosphérique, il s'évapore jusqu'à ce que la tension maxima soit d'une atmosphère, ce qui correspond à une température de — 79°.

⁽¹⁾ C. R., 94, 719.

⁽²⁾ C. R., 52, 748.

de sorte que la masse non évaporée atteint rapidement cette température où le gaz est depuis longtemps transformé en solide.

A la température du point de fusion — $56^{\circ},7$ la tension de vapeur est 5 atmosphères, d'où il résulte qu'il est impossible de conserver l'anhydride liquide à la pression atmosphérique quelle que soit la température. On ne peut donc avoir de liquide que sous une pression de 5 atmosphères environ (Villard et Jarry); à cette pression il fond vers — 57° .

La densité du solide est de 1,195.

L'anhydride carbonique solide s'évapore très lentement à cause de sa faible conductibilité : il est souvent utilisé comme réfrigérant. Employé seul, il permet d'obtenir un froid de — 79° ; en le mélangeant avec d'autres liquides on peut arriver à des températures plus basses et ces mélanges sont souvent utilisés dans les laboratoires. Avec l'éther on obtient — 77° ; avec le chlorure de méthyle — 82° ; avec l'alcool, dans le vide, on arrive à — $93^{\circ},3$. Le mélange d'acétone et d'anhydride carbonique solide, qui est très soluble dans l'acétone, a été proposé par Moissan ⁽¹⁾ : la température peut être abaissée à — 98° ; en faisant arriver un courant d'air sec et froid dans le mélange placé dans un vase de Dewar, on atteint — 110° .

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES

Dissociation. — L'anhydride carbonique porté à haute température est partiellement décomposé en oxyde de carbone et oxygène : il se dissocie, ainsi que l'a montré H. Sainte-Claire Deville ⁽²⁾. Pour cela ce savant faisait passer dans un tube de porcelaine rempli de fragments de porcelaine et chauffé vers 1300° un courant de gaz carbonique; les gaz à la sortie du tube étaient reçus dans de la lessive de potasse; il constata qu'il restait un résidu insoluble formé d'oxygène et d'oxyde de carbone. La proportion décomposée est faible, car CO et O se recombinent en partie dans les portions plus froides du tube.

Il résulte des déterminations de Sainte-Claire Deville et d'autres auteurs que la dissociation commence vers 1100° et qu'elle est très faible, à 1550° elle est de 0,4 pour 100, à 5000° elle atteint 55 pour 100.

⁽¹⁾ C. R., 133, 768.

⁽²⁾ C. R., 56, 729; 60, 317

D'après Mallard et Le Chatelier ⁽¹⁾, la dissociation ne serait sensible que vers 1800°; elle serait beaucoup plus faible sous pression (10 atmosphères) que sous pression réduite (0,01 at).

Électricité. — L'étincelle électrique décompose le gaz carbonique; cette réaction a été étudiée par plusieurs savants, en particulier par Deville ⁽²⁾ et par Berthelot ⁽³⁾.

L'étincelle décompose rapidement le gaz carbonique en oxygène et oxyde de carbone, mais au bout de peu de temps ces derniers se combinent à nouveau pour reformer CO². Si on a soin d'opérer en présence d'une substance capable d'absorber l'oxygène (arc électrique jaillissant entre deux pointes de fer), la décomposition peut être complète. D'après Berthelot, en l'absence d'un corps capable d'absorber l'oxygène, la décomposition ne tend vers aucune limite fixe : avec de fortes étincelles la décomposition ne dépasse pas 12,5 pour 100; avec des étincelles courtes et faibles on peut atteindre 29 pour 100; les proportions décomposées varient du reste avec la durée des expériences et prennent des valeurs très différentes par suite d'une série de recompositions et de décompositions successives. Sous des pressions faibles la proportion décomposée augmente.

A. Thénard ⁽⁴⁾, faisant passer un courant lent de gaz carbonique dans un ozoniseur d'Houzeau, a observé que 4 à 8 pour 100 du gaz était décomposés et que l'oxygène formé était fortement ozonisé. Berthelot ⁽⁵⁾, avec son appareil à effluves, observa des décompositions plus avancées : 16 pour 100 après 12 heures; la dose d'oxygène ozonisé est considérable, le tiers environ de l'oxygène libre. Chappuis et Hautefeuille ⁽⁶⁾, en opérant à — 25° et en comprimant le mélange produit, ont pu obtenir un liquide coloré en bleu, indice de la forte proportion d'ozone.

L'anhydride carbonique est incombustible et n'entretient pas la combustion. Étant riche en oxygène, il peut être réduit par beaucoup de corps : nous étudierons quelques-unes de ces réductions.

⁽¹⁾ *C. R.*, **93**, 4076.

⁽²⁾ *Leçons sur la dissociation*, **1864**, 326.

⁽³⁾ *C. R.*, **68**, 1035, 1107, 1636.

⁽⁴⁾ *C. R.*, **74**, 1280; **75**, 118.

⁽⁵⁾ *Essais de mécanique chimique*, **2**, 377.

⁽⁶⁾ *C. R.*, **91**, 228, 810.

Réductions.

L'hydrogène réduit le gaz carbonique à partir de 900° [Naumann et Pistor⁽¹⁾]. En présence de platine chauffé au rouge, la réduction s'opère avec formation d'oxyde de carbone et d'eau : la réaction est limitée [Dixon⁽²⁾] ; elle peut être complète si on absorbe l'eau formée car la réaction inverse $\text{H}_2\text{O} + \text{CO} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ n'est plus possible.

Cette réaction a été étudiée par un certain nombre de savants en particulier, par Boudouard⁽³⁾, qui est arrivé aux conclusions suivantes établies par le calcul.

La pression n'a pas d'influence sur la proportion de gaz carbonique décomposée ; le rapport $\frac{\text{CO}}{\text{CO}_2}$ augmente avec la température : vers 1200°, les deux gaz sont à peu près en proportions égales ; à des températures plus élevées, il y a plus d'oxyde de carbone que d'anhydride carbonique.

Le soufre en ébullition ne réagit pas sur le gaz carbonique, mais, si on fait passer dans un tube chauffé au rouge un mélange de CO_2 et S en vapeur, il se forme une petite quantité d'oxysulfure de carbone, d'oxyde de carbone et d'anhydride sulfureux.

Le phosphore en présence d'eau réduit lentement le gaz carbonique à la température ordinaire avec formation d'oxyde de carbone, d'acides phosphoreux, phosphorique et de phosphure d'hydrogène PH_3 (Leeds)⁽⁴⁾.

Le silicium amorphe est oxydé entre 800° et 1000°, avec formation d'oxyde de carbone [Vigouroux⁽⁵⁾].

Le carbone au rouge réduit le gaz carbonique avec formation d'oxyde de carbone, réaction qui est utilisée pour la préparation industrielle de ce corps.

L'étude quantitative de cette réaction, effectuée à diverses températures, a été faite par Boudouard⁽⁶⁾ : il résulte de ces recherches que la décomposition du gaz carbonique en présence du carbone croît

(1) *Ber. chem. Ges.*, **18**, 2724.

(2) *Chem. Soc.*, **49**, 94. — *Phil. Trans. R. S.*, **18**, 1884.

(3) *Ann. Chim. Phys.*, **1901**, (7), **24**, 53.

(4) *Ber. chem. Ges.*, **12**, 1834.

(5) *Ann. Chim. Phys.*, (7), **12**, 46.

(6) *Ann. Chim. Phys.*, (7), **24**, 28.

d'une façon régulière avec la température et qu'elle finit par devenir totale ou presque totale. On a par exemple :

Température.	CO ² .	CO.
650°	61	39 0/0 avec charbon de bois.
800°	7	93 —
925°	4	96 —

La vitesse de la réaction varie avec la nature du charbon. D'après Köhler⁽¹⁾ l'hydrogène sulfuré au rouge réduit le gaz carbonique avec formation d'oxyde de carbone, d'eau et de soufre. A. Gautier⁽²⁾ a observé qu'il y avait également formation d'oxysulfure de carbone, de sorte qu'on peut représenter la réaction par l'équation suivante :



Elle permet d'expliquer la présence de l'oxysulfure de carbone constatée dans les gaz éruptifs et dans quelques eaux minérales (Parad, Harany en Hongrie).

Le fluorure de silicium et les carbures d'hydrogène n'agissent pas sur le gaz carbonique.

Action des métaux. — Beaucoup de métaux réduisent CO² avec formation d'oxyde de carbone ou même de charbon. Le potassium et le sodium, chauffés au rouge en présence de gaz carbonique, brûlent avec formation de carbonates et dépôt de charbon. Le magnésium décompose également CO². Il est réduit par le calcium au rouge sombre, en donnant du carbure de calcium et de la chaux (Moissan)⁽³⁾.

Le fer au rouge réduit partiellement le gaz carbonique avec formation d'oxyde de carbone. D'après Tissandier⁽⁴⁾, il se forme du protoxyde de fer cristallisé. Le nickel métallique spongieux le réduit également (L. Bell)⁵. La poudre de zinc réduit le gaz carbonique pour former de l'oxyde de carbone. Le cuivre métallique pur ne le réduit pas, même au rouge, fait très important au point de vue des analyses organiques.

⁽¹⁾ *Ber. chem. Ges.*, **11**, 205.

⁽²⁾ *Bull. Soc. Chim.*, (3), **35**, 942.

⁽³⁾ *Ann. Chim. Phys.*, (7), **18**, 308.

⁽⁴⁾ *C. R.*, **74**, 531.

⁽⁵⁾ *Chem. News*, **23**, 258, 267.

Si le cuivre est à l'état spongieux ou s'il contient des traces de fer ou de zinc, il peut y avoir réduction (Perrot⁽¹⁾, Lautemann⁽²⁾).

Certains corps avides d'oxygène réduisent également CO^2 avec formation de CO (protoxyde d'étain, protochlorure de fer au rouge, etc.).

Réactions de fixation.

Dans beaucoup de réactions, le gaz carbonique est susceptible de se fixer sur différents corps minéraux ou organiques et donne ainsi un grand nombre de dérivés : nous mentionnerons quelques-unes de ces réactions.

Le gaz carbonique, à la température d'ébullition du mercure, se fixe sur les métaux alcalins avec formation d'oxalates (Drechsel)⁽³⁾. On a avec le potassium :



On peut également réaliser cette réaction avec de l'amalgame à 2 pour 100 ; elle est plus nette avec le potassium qu'avec le sodium.

Le gaz carbonique rigoureusement sec, à la température ordinaire, ainsi qu'à des températures peu élevées, ne se combine ni aux bases alcalines, ni aux bases alcalino-terreuses ; il n'en est pas de même en présence d'eau, et les alcalis se carbonatent rapidement. A des températures plus élevées, la combinaison peut avoir lieu ; à 400°, l'oxyde de sodium Na^2O fixe CO^2 avec formation de carbonate ; de même la chaux vive chauffée fixe l'anhydride carbonique avec incandescence et formation d'un carbonate basique ayant pour formule $2\text{CaO}, \text{CO}^2$ (Raoult)⁽⁴⁾.

D'après Birnbaum et Mahn⁽⁵⁾, la combinaison ne se ferait qu'à partir de 415° et le phénomène serait compliqué par la dissociation des produits formés.

Le gaz ammoniac s'unit au gaz carbonique pour former du carbamate d'ammonium (Gay-Lussac, Davy).



(1) *C. R.*, **48**, 53.

(2) *Lieb. Ann.*, **109**, 301 ; **113**, 238.

(3) *Lieb. Ann.*, **146**, 140.

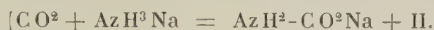
(4) *C. R.*, **92**, 189, 1110, 1457.

(5) *Ber. chem. Ges.*, **12**, 1547.

Au rouge, d'après Mixter⁽¹⁾, il y aurait formation d'urée. Ce fait a été contredit par Hughes et Soddy⁽²⁾.

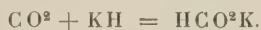
L'amidure de sodium NaAzH_2 fixe CO_2 pour donner un peu de carbamate d'ammonium et de la cyanamide $\text{AzH}_2 - \text{CAz}$. [Beilstein et Geuther⁽³⁾].

L'action du potassammonium et du sodammonium a été étudiée par Rengade⁽⁴⁾. Au-dessous de -50° , il y a formation d'un carbamate alcalin avec dégagement d'hydrogène :



A des températures plus élevées (-35 à -25°), l'hydrogène réagit et il se forme un mélange de carbamate et de formiate, l'hydrogène se fixant sur CO_2 en présence de Na.

Le gaz carbonique peut également s'unir aux hydrures alcalins pour donner des formiates :

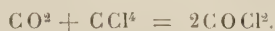


Cette réaction intéressante a été étudiée par Moissan⁽⁵⁾.

Avec le gaz parfaitement sec, il n'y a pas de réaction entre -85° et $+54^\circ$; la plus faible trace d'eau amorce la réaction même vers -85° et celle-ci se continue d'elle-même.

L'hydrogène phosphoré et le gaz carbonique en présence de l'eau se combinent sous de fortes pressions : il y a formation d'un dérivé blanc cristallin qui n'est pas un simple mélange des hydrates [Cailletet et Bordet⁽⁶⁾].

Le tétrachlorure de carbone transforme le gaz carbonique en oxychlorure de carbone :



FIXATION SUR LES DÉRIVÉS ORGANIQUES. — L'anhydride carbonique peut se fixer sur un grand nombre de dérivés organiques, ce qui donne lieu à nombre de synthèses ou de préparations fort importantes.

Les fixations d'anhydride carbonique sur les corps organiques

⁽¹⁾ *Am. Chem. J.*, **4**, 35.

⁽²⁾ *Chem. News*, **69**, 138.

⁽³⁾ *Lieb. Ann.*, **108**, 88.

⁽⁴⁾ *C. R.*, **138**, 629; *Bull. Soc. Chim.*, (3), **31**, 565.

⁽⁵⁾ *C. R.*, **134**, 261; **136**, 723.

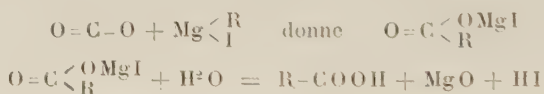
⁽⁶⁾ *C. R.*, **95**, 58.

peuvent être réalisées par plusieurs méthodes dont quelques-unes sont d'une application générale.

Le sodium-éthyle C^2H^3Na fixe le gaz carbonique pour donner du propionate de sodium $C^2H^3-CO^2Na$ [Wanklyn⁽¹⁾].

La formation d'acides monobasiques en partant des carbures se réalise actuellement d'une façon générale au moyen de la réaction de Grignard, c'est-à-dire en faisant réagir le gaz carbonique sur les iodures ou sur les bromures des dérivés organo-magnésiens alcoylés [Grignard⁽²⁾].

D'une façon générale cette réaction s'effectue de la manière suivante :



Il y a donc formation d'acides monobasiques.

Cette méthode a été appliquée par plusieurs auteurs et a donné lieu à de nombreuses synthèses.

Une autre méthode a été donnée par Friedel et Crafts⁽³⁾ : elle consiste à fixer le gaz carbonique sur les carbures cycliques en présence du chlorure d'aluminium : la benzine C^6H^6 , par exemple, donnera l'acide benzoïque $C^6H^5.CO^2H$; on peut rapprocher de cette réaction la formation de benzoate de sodium par fixation de CO^2 sur la benzine monobromée $C^6H^5.Br$ en présence de sodium.

Parmi les plus importantes des préparations faites au moyen du gaz carbonique réagissant sur les dérivés organiques, nous mentionnerons l'obtention des acides phénols, obtenus en partant des phénates alcalins qui fixent directement l'anhydride carbonique [Kolbe et Lautemann⁽⁴⁾].

C'est ainsi que le salicylate de sodium (ortho-oxybenzoate de sodium) est préparé actuellement en chauffant à l'autoclave à 150° le phénylcarbonate de sodium $C^6H^5O-CO^2Na$ obtenu par fixation directe de CO^2 sur le phénol sodé C^6H^5NaO : le phénylcarbonate est transformé en son isomère, le salicylate de sodium [Schmitt⁽⁵⁾].

⁽¹⁾ *Chem. Soc.*, **41**, 103.

⁽²⁾ *Ann. Chim. Phys.*, (7), **24**, 456.

⁽³⁾ *Ann. Chim. Phys.*, (6), **14**, 441.

⁽⁴⁾ *Lieb. Ann.*, **115**, 201.

⁽⁵⁾ *J. f. prakt. Chem.*, (2), **31**, 407.

Cette réaction a été appliquée aux phénols polyatomiques, aux bases quinoléiques solées, aux dérivés potassiques des pyrrols, etc.

ACIDE CARBONIQUE CO^2H^2

Il résulte de l'étude d'un grand nombre de propriétés du gaz carbonique CO^2 que ce gaz doit être considéré comme étant l'anhydride d'un acide CO^2H^2 , l'acide carbonique. A la vérité cet acide n'a jamais été isolé et n'est connu qu'en solution, mais un grand nombre de faits viennent à l'appui de son existence :

1^o La solution aqueuse du gaz carbonique donne avec la teinture de tournesol une coloration rouge vineux; cette solution décolore aussi la phtaléine rougie par un alcali;

2^o Le gaz carbonique, en présence d'eau, se combine aux bases pour former des sels définis, les carbonates : la solution de CO^2 peut réagir sur certains métaux avec dégagement d'hydrogène et formation de carbonates; de même cette solution peut, dans certaines conditions, déplacer d'autres acides avec formation de carbonates;

3^o L'acide carbonique est le point de départ d'un grand nombre de dérivés étudiés en chimie organique et en tout point comparable à ceux obtenus avec d'autres acides organiques. On le considère d'habitude, dans les réactions organiques, comme étant un acide bibasique auquel on attribue la formule de constitution $\text{OH} - \text{CO} - \text{OH}$.

C'est ainsi que, par substitution du radical AzH^2 au groupement OH , il donne un acide amidé, l'acide carbamique $\text{OH} - \text{CO} - \text{AzH}^2$, inconnu à l'état libre, mais dont on a pu obtenir des sels, des éthers (uréthanes) parfaitement définis : on peut également remplacer le groupement AzH^2 par des résidus d'amines primaires ou secondaires.

La substitution de deux radicaux AzH^2 aux deux OH de l'acide carbonique donne la diamide carbonique $\text{AzH}^2 - \text{CO} - \text{AzH}^2$ ou urée qui peut être obtenue par les modes de formation généraux des amides. Nous n'insisterons pas ici sur ces faits; ils nous suffisent à constater que l'analogie de l'acide carbonique avec les acides organiques est complète; nous remarquerons toutefois que l'acide carbonique $\text{OH} - \text{CO} - \text{OH}$ envisagé comme acide bibasique ne contient pas les deux groupements carboxyliques COOH caracté-

ristiques des acides bibasiques. Certains auteurs l'envisagent comme un acide-alcool.

Hydrates de CO^2 . — Jus qu'ici on n'a pu obtenir l'acide carbonique CO^3H^2 : cependant on a cherché à préparer les hydrates de l'anhydride carbonique, en opérant à basse température et sous pression.

De Wrobleisky⁽¹⁾ comprime dans un espace maintenu à 0° le gaz carbonique en présence d'eau : une partie du gaz se dissout, une autre se liquéfie : en détendant le mélange comprimé, il se produit, à la suite du refroidissement, une trace d'une matière solide qui amorce la formation de cristaux, si on comprime de nouveau. De Wroblewski a pu obtenir de cette façon un hydrate stable à 0° et sous une pression de 16 atmosphères, hydrate qui se dissocie immédiatement si on élève la température ou si on diminue la pression.

Cet hydrate peut être obtenu à des températures plus élevées, mais alors la pression doit également être plus forte ; à 6°8, par exemple, la pression doit atteindre 26^{atm}, 1 ; de Wroblewski attribue à cet hydrate la formule $\text{CO}^2, 8 \text{H}^2\text{O}$. Villard⁽²⁾ lui donne pour formule $\text{CO}^2, 6 \text{H}^2\text{O}$.

Propriétés de CO^3H^2

L'acide carbonique est décomposé par le magnésium avec dégagement d'hydrogène. De même le plomb est attaqué par la solution de CO^2 tandis que l'eau pure n'attaque pas ce métal : d'après Moody⁽³⁾ le fer en présence d'air et d'eau rigoureusement privés de gaz carbonique n'est pas attaqué ; en présence de traces de CO^2 l'attaque est rapide et l'oxygène est absorbé : la rouille contient toujours une certaine quantité de carbonate de fer.

Bruno⁽⁴⁾ a pu préparer l'hydrogène en attaquant le fer par l'eau et l'acide carbonique dans des appareils permettant une agitation mécanique.

Dans certains cas l'hydrogène ne se dégage pas, mais réagit sur une partie de l'acide carbonique qui est réduit et transformé en

⁽¹⁾ *C. R.*, **94**, 212.

⁽²⁾ *Ann. Chim. Phys.*, (7), **41**, 289.

⁽³⁾ *Chem. Soc.*, **89**, 726.

⁽⁴⁾ *Bull. Soc. Chim.*, 1907, **4**, 661.

acide formique : c'est ce qui se passe en présence des métaux alcalins [Kolbe et Schmidt⁽¹⁾], et des amalgames alcalins.

Avec le magnésium en copeaux réagissant sur la solution carbonique en présence de bases, ammoniacque, phénylhydrazine, aniline, hydrate d'aluminium, Fenton⁽²⁾ a constaté la formation d'aldéhyde formique H.CHO : l'acide formique dans les mêmes conditions donne le même aldéhyde.

Avec les métaux, l'acide carbonique donne des sels qui sont désignés sous le nom de carbonates. L'acide carbonique est un acide faible, bibasique. Certains métaux, les métaux alcalins, donnent un carbonate neutre et un carbonate acide ou bicarbonate : de plus, on connaît des carbonates mixtes tels que le trona ou sesquicarbonate de sodium $(\text{CO}^3)^3\text{H}^2\text{Na}^4 + 5\text{H}^2\text{O}$, l'urao, le natron, etc.

Les métaux alcalino-terreux forment des carbonates neutres et des bicarbonates extrêmement instables : ces derniers perdent du gaz carbonique par simple exposition à l'air, ou dans le vide.

Les autres métaux ne donnent pas de bicarbonates : dans certains cas il y a formation de carbonates basiques contenant de l'eau de constitution et désignés aussi sous le nom d'hydrocarbonates (magnésium, cuivre, plomb).

L'acide carbonique se combine également aux alcools pour former des éthers neutres et acides : avec l'alcool éthylique on a pu obtenir le carbonate d'éthyle $\text{CO}(\text{OC}^2\text{H}^5)^2$ et l'acide éthylocarbonique $\text{OH}-\text{CO}-\text{OC}^2\text{H}^5$ connu seulement à l'état de sel.

Nous avons vu (page 55) que la solubilité du gaz carbonique dans les solutions salines était d'habitude augmentée quand il y avait réaction chimique sur les substances dissoutes : cela tient à ce que l'acide carbonique CO^3H^2 , tout en étant un acide faible, peut, dans certains cas, déplacer des acides beaucoup plus énergiques. Ces déplacements ont été étudiés par F. Mohr⁽³⁾ : une solution d'acétate de baryum, traitée par un courant de gaz carbonique, donne un précipité blanc de carbonate de baryum ; de même avec l'acétate de plomb il y a formation de carbonate ; le chromate neutre de potassium est transformé en bichromate, etc. Il y a dans ces réactions une certaine proportion de gaz carbonique fixé et quand

⁽¹⁾ *Lieb. Ann.*, **119**, 251.

⁽²⁾ *Chem. Soc.*, **91**, 687-694.

⁽³⁾ *Lieb. Ann.*, **185**, 286.

il en résulte des composés solubles, il y a augmentation apparente de la solubilité.

Le gaz carbonique agissant sur une solution diluée de borax dédouble ce sel en métaborate et acide borique. Si le courant de gaz est maintenu pendant un temps suffisant, le métaborate est décomposé et tout l'acide borique est à l'état libre [Gruenhut⁽¹⁾].

L'action de l'acide carbonique comprimé sur les phosphates a été étudiée par Barillé⁽²⁾. Avec les phosphates tribasiques de K, Na, AzH^4 , Ca, Ba, Mg, il y a formation d'un phosphate bibasique et de bicarbonate. Il se formerait transitoirement des combinaisons stables seulement en solution et que l'auteur appelle carbonophosphates. Les phosphates dimétalliques fixent CO^2 pour former des carbonophosphates; il n'y a pas déplacement d'acide phosphorique dans ce cas. Seuls les métaux susceptibles de former des bicarbonates donnent des carbonophosphates.

DÉCOMPOSITION DE L'ACIDE CARBONIQUE PAR LES VÉGÉTAUX

L'étude des propriétés physiologiques de l'acide carbonique, au point de vue du règne végétal, n'est pas moins intéressante que dans le règne animal.

On sait que les plantes comme les animaux sont le siège de phénomènes respiratoires caractérisés par une absorption d'oxygène avec élimination de gaz carbonique. Dans les plantes à chlorophylle, ce gaz peut jouer un rôle tout différent. Sous l'influence de la lumière, le gaz carbonique est décomposé avec mise en liberté d'oxygène. Cette décomposition du gaz carbonique par les parties vertes des plantes ne s'effectue que sous l'influence de la lumière et de l'humidité. On admet généralement qu'il y a dans cette réaction formation d'aldéhyde formique :



de sorte qu'il y aurait mise en liberté d'un volume d'oxygène égal au volume de CO^2 . L'aldéhyde formique, par une série de condensations, de réactions effectuées dans les végétaux, donne naissance aux différents hydrates de carbone retirés des plantes.

⁽¹⁾ *Zeit. f. physik. Chem.*, **48**, 569.

⁽²⁾ *C. R.*, **137**, 566; *Journ. de Pharm. et de Chim.*, (6), **19**, 14, 71, 140, 196.

A la vérité l'aldéhyde formique ne paraît pas exister dans les végétaux à l'état libre. Fischer ⁽¹⁾ admet que cet aldéhyde est sous forme de combinaisons instables avec des substances protéiques ou des corps amidés.

Cette décomposition dépend d'un certain nombre de facteurs : elle est maximum vers 30° [Cloëz et Gratiolet ⁽²⁾]. Elle ne s'effectue pas à l'obscurité et son intensité dépend de la radiation qui frappe la partie chlorophyllienne. La lumière solaire directe a une action des plus marquées ; à la lumière diffuse, la décomposition est moins active. Il résulte des expériences de Cailletet ⁽³⁾, de Draper ⁽⁴⁾, de Pfeffer ⁽⁵⁾ que les radiations les plus actives sont les radiations rouges, orangées, jaunes, c'est-à-dire les parties les moins réfrangibles du spectre : les portions les plus réfrangibles (bleu et surtout violet) n'ont qu'une action très faible.

Composition du gaz carbonique

La composition du gaz carbonique a été l'objet d'un très grand nombre de travaux, car la détermination de la valeur exacte de cette donnée permet de fixer d'une façon précise l'équivalent ou le poids atomique du carbone. Les premières recherches sur ce sujet sont dues à Lavoisier ⁽⁶⁾ : ce savant enflammait, au moyen d'une forte lentille, des fragments de diamant placés dans un ballon plein d'oxygène : il constata que le diamant brûlait au contact de l'oxygène pour former du gaz carbonique et que le volume gazeux était sensiblement le même avant et après l'expérience, ce qui montre que CO_2 contient son volume d'oxygène.

Cette détermination fut reprise par plusieurs auteurs, notamment par Guyton de Morveau en 1785, Clément et Desormes en 1802, de Saussure 1809, Davy 1816, puis par Berzélius en 1819 ⁽⁷⁾ : en partant de la densité de l'acide carbonique et de celle de l'oxygène, ce savant admet pour l'équivalent du carbone la valeur $\text{C} = 6,12$ pour $\text{O} = 8$.

⁽¹⁾ *Ber. chem. Ges.*, **37**, 3411.

⁽²⁾ *C. R.*, **31**, 626.

⁽³⁾ *Ann. Chim. Phys.*, (4), **14**, 225.

⁽⁴⁾ *Berzélius Jahresb.*, **24**, 1.

⁽⁵⁾ *Bot. Ztg.*, 1872.

⁽⁶⁾ *Mém. Acad. Sciences*, 1781.

⁽⁷⁾ *Pogg. Ann.*, **47**, 199.

Dumas reconnut bientôt que cette valeur menait à des chiffres inexplicables pour la composition centésimale de certains principes riches en carbone : la naphthaline, par exemple, donnait pour 100 grammes les chiffres suivants $C = 95,5$, $H = 6,44$ %. Il était donc à présumer que la composition admise pour CO^2 était erronée et qu'elle conduisait à admettre pour le carbone un équivalent trop élevé. Dumas et Stas⁽¹⁾ furent conduits ainsi à déterminer à nouveau l'équivalent du carbone et par suite la composition exacte du gaz carbonique.

Nous ne donnerons ici que le principe de la méthode : elle consiste à faire brûler un poids donné de carbone pur (graphite ou diamant) en présence d'un excès d'oxygène et à déterminer le poids de gaz carbonique formé.

Le carbone était placé dans une petite nacelle de platine disposée dans un tube de porcelaine chauffé au rouge et dans lequel arrivait un courant d'oxygène soigneusement débarrassé d'anhydride carbonique et de vapeur d'eau : dans le tube en porcelaine, à la suite de la nacelle en platine, était disposée une colonne de cuivre oxydé maintenue au rouge dans le but de transformer en CO^2 une petite quantité d'oxyde de carbone formée pendant la combustion du carbone. A la suite du tube de porcelaine était disposé d'un tube en U plein de ponce sulfurique, puis deux tubes tarés à potasse ; d'abord un tube à boules de Liebig, suivi d'un tube à potasse solide.

La diminution de poids de la nacelle en platine donne le poids de carbone brûlé, l'augmentation de poids des tubes à potasse indique la proportion de gaz carbonique qui en résulte.

Dumas et Stas, au moyen de cette méthode, effectuèrent toute une série de déterminations, en partant soit du graphite naturel, soit du graphite de fonte purifiés l'un et l'autre, soit du diamant. Les moyennes de leurs déterminations ont donné pour les poids de carbone brûlés et pour les poids d'oxygène :

	Graphite naturel.	Graphite de la fonte.	Diamant.
C.	29.994	29.995	30.002
O.	80.000	80.000	80.000

Soit $C = 3$, $O = 8$, chiffres qui donnent pour la formule du gaz carbonique CO^2 , soit 12 pour le poids atomique du carbone et 6 pour

(1) *Ann. Chim. Phys.*, (3), 4, 5.

l'équivalent, chiffre notablement inférieur à celui de Berzélius. Le gaz carbonique a donc la composition centésimale suivante :

$$\begin{array}{l} \text{C} = 27,27 \text{ 0/0} \\ \text{O} = 72,72 \text{ 0/0} \end{array}$$

Ces résultats ont été confirmés depuis par Erdmann et Marchand ⁽¹⁾, puis par Roscoë ⁽²⁾, Friedel ⁽³⁾ et van der Plaats ⁽⁴⁾.

RECHERCHE ET DOSAGE DE CO²

I. — Recherche.

Le gaz carbonique se reconnaît facilement aux caractères suivants : il est incombustible, il éteint les corps enflammés, il est facilement absorbé par les solutions alcalines et donne avec l'eau de chaux un précipité blanc de carbonate, soluble dans un excès de gaz. L'eau de baryte donne également un précipité disparaissant, comme le carbonate de calcium, par addition d'acide azotique ou acétique,

Quand il s'agit de caractériser CO² dans l'atmosphère ou dans un mélange gazeux, on utilise l'eau de baryte ou l'eau de chaux qui absorbent le gaz carbonique et se troublent : toutefois il faut avoir soin de faire réagir un excès de liqueur alcalino-terreuse, car si la proportion de CO² est suffisante les carbonates de calcium ou de baryum sont redissous sous forme de bicarbonate.

En présence de gaz très solubles dans l'eau (hydracides, gaz sulfureux), on traitera d'abord le mélange gazeux par une petite quantité d'eau qui absorbe les gaz solubles.

Pour caractériser l'acide carbonique en combinaison (carbonates) on verse sur le corps solide ou dans la dissolution, si le carbonate est dissous, un acide fort qui dégage l'anhydride carbonique : celui-ci arrive dans de l'eau de chaux qui est troublée. Il est bon, surtout dans le cas des carbonates alcalins en solution, de chauffer légèrement pour éviter la formation de bicarbonates. Le précipité de carbonate de calcium disparaît si on fait passer le gaz carbonique pendant un temps suffisant.

⁽¹⁾ *Journ. f. prakt. Chem.*, **23**, 159.

⁽²⁾ *C. R.*, **94**, 1180.

⁽³⁾ *Bull. Soc. Chim.*, 1884, **41**, 100.

⁽⁴⁾ *C. R.*, **100**, 52.

On peut également caractériser un carbonate en solution au moyen du chlorure de calcium ou du chlorure de baryum, qui donnent des précipités blancs de carbonates solubles avec effervescence dans l'acide azotique ou chlorhydrique. L'acide carbonique en solution sera caractérisé par l'eau de chaux donnant un précipité soluble dans les acides.

II. — Dosage.

Nous ne nous occuperons ici qu'à du dosage du gaz carbonique libre ou en solution dans l'eau et nous passerons rapidement en revue les principaux procédés pour déterminer la proportion de gaz carbonique contenue dans un mélange gazeux ou dans une solution.

1° DOSAGE DANS UN MÉLANGE DE GAZ.

Pour doser le gaz carbonique dans un mélange gazeux il faut distinguer deux cas :

1° Le mélange ne contient pas d'autres gaz susceptibles d'être absorbés par une lessive alcaline ;

2° Il y a d'autres gaz pouvant se combiner aux alcalis.

Dans le premier cas, on prend un volume déterminé du mélange gazeux et on introduit un morceau d'hydrate de potassium humecté d'eau, ou encore un volume de lessive de potasse concentrée suffisant pour absorber le gaz carbonique ; de la diminution de volume on déduit la proportion de CO_2 existant dans le mélange.

S'il n'existe qu'une très faible proportion de gaz carbonique, on utilisera une méthode analogue à celles que nous indiquerons à propos du dosage du gaz carbonique dans l'air.

En présence d'autres gaz susceptibles d'être absorbés par la potasse, la méthode à appliquer dépend essentiellement de la composition du mélange gazeux ; on s'efforce, avant de faire réagir la lessive de potasse, d'absorber par des réactifs appropriés les gaz qui mettent obstacle au dosage. On absorbera les hydracides (HCl , HBr , HI), par une petite quantité d'eau qui ne dissout pas sensiblement CO_2 ; l'hydrogène sulfuré sera absorbé au moyen d'une solution de sulfate de cuivre ou encore au moyen de petites balles obtenues par

compression du bioxyde de plomb ou du sulfate de cuivre, séchées et humectées d'acide phosphorique; en présence d'hydrogène phosphoré, d'hydrogène arsénié, on absorbe ceux-ci par un fragment de potasse solide. Il existe du reste un nombre considérable d'appareils permettant de doser le gaz carbonique dans des mélanges spéciaux (gaz d'éclairage, produits de combustions), appareils d'Orsat, de Dupré, d'Hempel, etc.

Parmi les mélanges gazeux dans lesquels on a à doser le gaz carbonique, l'un des plus intéressants est l'air et nous passerons rapidement en revue les principales méthodes utilisées dans ce but.

2^o DOSAGE DANS L'AIR.

Boussingault⁽¹⁾, reprenant une méthode déjà utilisée par Saussure en 1828, fait passer un volume déterminé d'air dans une série de tubes en U contenant d'abord de la ponce sulfurique pour absorber la vapeur d'eau, puis de la potasse ou de la chaux qui retient CO_2 . L'augmentation de ces tubes donne la proportion de gaz carbonique contenu dans un certain volume d'air égal à celui d'un aspirateur rempli d'eau placé à l'une des extrémités de l'appareil et se vidant peu à peu. Cette méthode a été perfectionnée par Brünner⁽²⁾ qui a remplacé l'aspirateur simple de Boussingault par un système de deux aspirateurs mobiles autour d'un axe horizontal et permettant, par une disposition spéciale, de faire passer dans les tubes absorbants une quantité d'air beaucoup plus considérable.

Pettenkofer⁽³⁾ fait passer un volume déterminé d'air dans de l'eau de chaux ou dans de l'eau de baryte qui est titrée avant et après l'expérience. Cette méthode a reçu également de nombreux perfectionnements.

Dans le procédé de Reiset⁽⁴⁾ l'air, appelé par un aspirateur de 600 litres, traverse un barboteur spécial formé d'un tube large et assez long divisé en trois compartiments par deux diaphragmes constitués par des capsules de platine ayant un diamètre égal à celui du tube et percées de trous très fins; le tube absorbeur con-

⁽¹⁾ *Ann. Chim. Phys.*, (3), **40**, 456.

⁽²⁾ *Ann. Chim. Phys.*, (3), **3**, 305.

⁽³⁾ *J. f. prakt. Chem.*, **82**, 32.

⁽⁴⁾ *C. R.*, **88**, 1007 et **90**, 1144, 1457.

tient de l'eau de baryte : à la fin de l'expérience on détermine dans la solution de baryte éclaircie la proportion d'alcali non carbonaté, au moyen de l'acide sulfurique.

Dans d'autres méthodes on absorbe le gaz carbonique au moyen d'une solution de potasse à 1 pour 5 ; à la fin de l'expérience on décompose le carbonate par un acide et on mesure le volume du gaz dégagé. Cette méthode a été employée à l'Observatoire de Montsouris.

Müntz et Aubin⁽¹⁾ font passer, au moyen d'une pompe spéciale, un volume déterminé d'air dans un tube rempli de ponce imprégnée de potasse exempte de carbonate ; le tube, après l'expérience, est fermé à ses deux extrémités et peut être conservé un temps quelconque. Au laboratoire, on met une des extrémités du tube en rapport avec une trompe à vide ; par l'autre extrémité on fait arriver peu à peu de l'acide sulfurique dilué qui déplace CO_2 ; le gaz est recueilli et mesuré.

Henriet⁽²⁾ utilise un procédé alcalimétrique fondé sur le fait suivant : si dans une solution diluée de potasse contenant du carbonate on verse peu à peu une solution titrée d'acide sulfurique en présence de phtaléine, l'alcali libre est saturé, puis l'acide agissant sur le carbonate déplace CO_2 qui décolore la phtaléine quand la moitié du carbonate est décomposée avec formation de bicarbonate ; il suffira donc de titrer, avant et après expérience faite sur un volume d'air déterminé, un volume égal de solution de potasse ; de la différence des deux titres on déduit la proportion de CO_2 contenue dans l'air.

Nous n'avons pas à insister ici sur les résultats obtenus dans les nombreuses analyses effectuées sur l'air, il nous suffira de mentionner que la proportion de gaz carbonique contenue normalement dans l'atmosphère est sensiblement constante et égale à 5/10 000^e.

Étant données les nombreuses sources d'acide carbonique, il semble étonnant que ce gaz ne s'accumule pas et que, malgré quelques variations peu importantes, elle ait été trouvée sensiblement égale dans les différentes régions du globe. Cette constance tient à plusieurs causes dont les plus importantes sont : 1^o la décomposition du gaz carbonique par les parties vertes des végétaux sous l'in-

⁽¹⁾ *C. R.*, 92, 247, 1229 ; 93, 797.

⁽²⁾ *C. R.*, 123, 125.

fluence de la lumière solaire; 2^o la dissociation du bicarbonate calcaïque contenu en énorme proportion dans les eaux de la mer et qui agit comme un régulateur sur le gaz carbonique contenu dans l'atmosphère : si la proportion de celui-ci augmente, il est absorbé en partie par les eaux de la mer; en cas de diminution, une certaine quantité de bicarbonate se dissocie, ce qui rétablit l'équilibre.

5. — DOSAGE DE L'ACIDE CARBONIQUE DANS LES EAUX.

Le dosage de l'acide carbonique dissous peut être ramené au dosage de l'acide carbonique dans les eaux, question que nous traiterons brièvement en insistant plus particulièrement sur le dosage de l'acide carbonique non combiné.

L'acide carbonique dans les eaux peut exister sous trois états différents :

1^o Libre;

2^o Sous forme de bicarbonate : on le désigne souvent sous le nom d'acide carbonique demi-combiné;

3^o Sous forme de carbonate : acide carbonique combiné.

Parmi les méthodes employées pour le dosage de l'acide carbonique dans les eaux, les unes donnent l'acide carbonique total, c'est-à-dire correspondant aux trois formes, les autres donnent la proportion de CO^2 existant sous une ou deux formes : par une interprétation raisonnée des résultats on peut déterminer la quantité correspondant à chaque état.

CO² total⁽¹⁾. — Dans un volume d'eau déterminé on ajoute une certaine quantité d'hydrate de calcium exempt de carbonate ou contenant une proportion de carbonate déterminée préalablement, puis 1^{er},50 de chlorure de calcium desséché : on maintient quelque temps en contact pour faire passer tout l'acide carbonique sous forme de carbonate de calcium; on chauffe au bain-marie, on filtre le liquide sur un petit filtre en ayant soin de ne pas entraîner le précipité, puis le filtre après lavage est introduit dans le ballon. Le carbonate est décomposé par un acide et CO^2 dégagé est recueilli dans des tubes absorbants tarés et pesés à la fin de l'expérience. On

(1) OHLMILLER. *Analyse de l'eau*, 55.

a ainsi la totalité de l'acide carbonique. (Pour les détails, voir le *Guide pratique pour l'analyse de l'eau* d'Ohlmüller.)

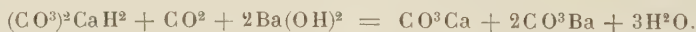
On peut également absorber le gaz carbonique par l'eau de baryte titrée et déterminer la proportion de baryte restée en solution, au moyen de l'acide oxalique titré.

La détermination de l'acide carbonique total peut être faite également dans les gaz extraits au moyen de la pompe à mercure, méthode adoptée à l'Observatoire de Montsouris⁽¹⁾. On extrait les gaz d'un volume déterminé d'eau additionnée d'une petite quantité d'acide sulfurique et maintenu vers 80°. On a la totalité des gaz de l'eau : le gaz carbonique est absorbé par quelques pastilles de potasse, la diminution de volume correspond à l'acide carbonique.

CO² libre et demi-combiné. — Cette détermination peut être faite de plusieurs façons différentes :

1° En dégageant les gaz de l'eau sous l'influence de l'ébullition, on obtient l'acide carbonique libre, plus le gaz carbonique provenant de la décomposition des bicarbonates transformés en carbonates neutres + CO² sous l'influence de la chaleur. On opère dans un ballon exactement rempli et d'un volume connu ; dans le mélange gazeux on absorbe CO² par quelques pastilles de potasse. La diminution de volume correspond au gaz carbonique libre et à la moitié de l'acide carbonique existant sous forme de bicarbonate ;

2° Méthode de Pettenkofer⁽²⁾ Trillich. — L'eau est d'abord additionnée d'une solution de chlorure de baryum à 1/10 qui précipite les carbonates alcalins et les sels tels que les sulfates, phosphates, etc. : on ajoute alors une proportion déterminée de solution titrée de baryte qui précipite, sous forme de carbonate de baryum, l'acide carbonique libre et la moitié de l'acide carbonique des bicarbonates :



Un titrage de l'eau de baryte au moyen de l'acide oxalique, avant et après la précipitation, permet de déterminer la proportion de baryte absorbée. On doit tenir compte des sels de magnésium si l'eau en contient, car la magnésie est précipitée par la baryte : on devra donc retrancher du poids de CO² la proportion de magnésie

⁽¹⁾ *Annuaire de Montsouris*, 1894, 276.

⁽²⁾ *J. f. prakt. Chem.*, 82, 32. Voir aussi *Traité d'Ohlmüller*.

$\text{MgO} = 40$ évaluée en $\text{CO}^2 = 44$, c'est-à-dire retrancher le poids de magnésie multiplié par 1,1.

5° On peut encore déterminer la proportion d'acide carbonique libre et demi-combiné en retranchant, de l'acide carbonique total, la proportion d'acide carbonique complètement combiné : pour cela on fait bouillir un certain volume d'eau, ce qui élimine CO^2 libre et la moitié de l'acide carbonique des bicarbonates : le liquide ne renferme plus maintenant que des carbonates neutres qu'on peut doser au moyen d'un acide sulfurique titré, en présence de teinture de cochenille, indicateur qui n'est pas influencé par CO^2 : la liqueur contenant le carbonate, colorée en violet par la teinture de cochenille, devient jaune sous l'influence de l'acide sulfurique libre (*Annuaire de Montsouris*, 1894, p. 282).

CO² libre. — L'acide carbonique libre peut être dosé au moyen d'une solution titrée de carbonate de sodium en présence de phtaléine : il y a formation avec CO^2 libre de bicarbonate sans action sur l'indicateur : quand tout l'acide libre est transformé en bicarbonate la phtaléine vire au rouge.

Les procédés indiqués permettent donc le dosage de l'acide carbonique sous les trois formes.

APPLICATIONS

Les applications du gaz carbonique sont extrêmement nombreuses; il en est de même pour l'acide carbonique liquide; nous signalerons ici les plus importantes.

GAZ CARBONIQUE.

Dans les laboratoires, le gaz carbonique est utilisé pour la préparation des carbonates, pour purger d'air les appareils, etc.

Dans l'industrie, on l'utilise pour la préparation des bicarbonates; dans ce cas, on emploie souvent les sources naturelles du gaz, comme à Vichy; on se sert également du gaz carbonique pour la préparation de quelques carbonates (céruse par le procédé de Clichy, bicarbonate de sodium dans le procédé Solvay pour la fabrication du carbonate de sodium, etc.)

Une des principales applications du gaz carbonique est la fabrication des eaux gazeuses. Celles-ci sont des solutions, faites sous pression, du gaz carbonique dans l'eau et obtenues dans des appareils spéciaux : grâce à la pression il se dissout dans l'eau une proportion de gaz carbonique plus considérable qu'à la pression ordinaire. A l'issue des appareils une partie du gaz s'échappe, mais, par suite de phénomènes de sursaturation, l'eau tient encore en dissolution une certaine quantité d'acide carbonique supérieure à la quantité correspondant à la solubilité et l'eau chargée ainsi d'un excès de gaz possède une saveur acidule agréable. Les eaux gazeuses sont d'habitude fabriquées par l'industrie et livrées dans des récipients de verre épais et munis d'une monture métallique (siphons d'eau de Seltz). Certains appareils permettent d'obtenir facilement ces eaux gazeuses dans l'économie domestique : les gazogènes Briet, dans lesquels on prépare le gaz carbonique en dissolvant dans l'eau une dose d'acide tartrique et une dose de bicarbonate de sodium, sont souvent utilisés.

Actuellement on prépare fréquemment des dissolutions de gaz carbonique dans certains liquides (eau, lait, vin, etc.), au moyen de l'acide carbonique liquide renfermé dans des petits réservoirs métalliques appelés sparklets.

L'acide carbonique a reçu quelques applications thérapeutiques : c'est ainsi qu'il sert à fabriquer des eaux minérales artificielles ; il entre dans la composition de quelques limonades et de certaines préparations.

Il paraît doué de propriétés anesthésiques qui ont été quelquefois utilisées. Ozanam⁽¹⁾ l'a proposé comme anesthésique : dans ce but on faisait respirer aux malades un mélange de 3 volumes de gaz carbonique et d'un volume d'air : l'insensibilité est obtenue au bout de deux ou trois minutes : ce procédé n'est plus employé depuis longtemps.

Les propriétés calmantes du gaz carbonique sont utilisées journellement dans le traitement des vomissements (potion de Rivière, eaux gazeuses).

(1) *Rép. chim. appliquée*, 4, 289.

ACIDE CARBONIQUE LIQUIDE⁽¹⁾

Les applications de l'acide carbonique liquide sont des plus variées : toutefois il faut remarquer que les applications chimiques sont peu importantes vis-à-vis des emplois d'ordre physique ou alimentaire. Nous citerons parmi les principales :

1° *Production du froid.* — L'acide carbonique liquide est utilisé constamment pour la production du froid dans les laboratoires et dans l'industrie : il existe de nombreuses machines frigorifiques utilisant l'acide carbonique liquide, sur lesquelles nous ne pouvons insister ici : nous ne mentionnerons que le cryogène Cailletet, utilisé constamment dans les laboratoires, la glacière Brouquier, l'armoire-glacière Fritz Müller, etc.

2° *Force motrice.* — On a proposé l'emploi de moteurs dans lesquels l'acide carbonique jouerait le rôle de la vapeur d'eau dans les machines à vapeur : malgré des essais intéressants, aucun de ces moteurs n'a reçu jusqu'ici d'application pratique. Par contre on utilise souvent la force élastique du gaz carbonique liquéfié pour le soutirage de la bière. L'emploi de CO_2 est particulièrement indiqué dans ce cas, car l'acide carbonique jouit de propriétés antiseptiques réelles : la plupart des bactéries, des êtres figurés qui causent les altérations des liquides alimentaires (vin, bière), sont des êtres aérobies ne pouvant par conséquent se développer dans une atmosphère de gaz carbonique : en particulier la substitution de l'acide carbonique aux pompes à air pour le soutirage de la bière donne d'excellents résultats.

Nous rapprocherons de ces applications l'utilisation de l'acide carbonique dans les appareils d'Arsonval pour la filtration et la stérilisation des préparations opothérapiques. On utilise également les propriétés mécaniques de CO_2 liquide dans quelques appareils tels que carabines de chasse Giffard, pulvérisateurs de bouillies bordelaises.

Alimentation. — On utilise beaucoup maintenant l'acide carbonique liquide pour la fabrication des eaux gazeuses, des limonades, la champagnisation des vins : cet emploi est tout à fait recomman-

(1) Voir *Revue générale des Sciences*, 1902, 230 (Mathias).

dable, car on évite dans les liquides alimentaires la présence éventuelle des acides minéraux, des sels de plomb, etc. On emploie beaucoup dans l'économie domestique, pour ces applications, des petites capsules ovoïdes en acier, remplies de gaz liquéfié. On se sert, pour la préparation des eaux gazeuses, liquides médicamenteux, laits chargés d'acide carbonique, de bouteilles spéciales portant à la partie supérieure une garniture sphérique et métallique dans laquelle on introduit le sparklet : la boule métallique est munie d'une pointe qui, par une manœuvre très simple, perce le sparklet, de sorte que le liquide se charge de gaz carbonique.

En Allemagne l'acide carbonique liquide est souvent utilisé comme extincteur d'incendie : il faut pour cela une installation préalable qui permet le débit rapide d'une grande quantité de gaz.

Enfin CO^2 liquide a reçu un certain nombre d'applications chimiques : on l'utilise dans la fabrication de l'acide salicylique ; en tannerie on l'a proposé pour purger les peaux de la chaux qu'elles renferment au sortir de l'épilage ; on l'a appliqué également à la conservation des aliments.

Essai de CO^2 liquide. — Pour beaucoup d'applications, notamment pour les usages alimentaires, l'acide carbonique liquide doit être sensiblement pur. D'après Werder ⁽¹⁾, il doit répondre aux essais suivants : saveur franchement acide, l'odeur ne doit pas être piquante ; il doit renfermer 90 pour 100 au moins de CO^2 , et moins de 0,5 pour 100 de CO . Il doit être exempt de gaz sulfureux, de produits nitreux et de dérivés chlorés, ce qu'on vérifie par les réactions habituelles ; un courant de CO^2 passant un quart d'heure dans 100 centimètres cubes d'une solution à 1/100 de permanganate rendue acide, ne doit pas décolorer le réactif.

(¹) *Chem. Ztg.*, 1906, 1021.

CHAPITRE IV

TOXICOLOGIE DE L'OXYDE DE CARBONE

Toxicité. Statistique. — L'oxyde de carbone est un poison violent. Rarement il a été utilisé dans des empoisonnements criminels, mais il a été l'origine d'un grand nombre d'accidents mortels, ce qui tient aux circonstances extrêmement variées dans lesquelles ce gaz peut prendre naissance. L'oxyde de carbone est, de plus, souvent choisi comme mode de suicide, surtout en France; on conçoit donc quelle est l'importance de la recherche de l'oxyde de carbone en toxicologie, ainsi que l'intérêt des différentes questions qui se rattachent à cette recherche. Nous nous occuperons surtout ici de cette question envisagée au point de vue chimique.

L'empoisonnement par l'oxyde de carbone pur est rare : cependant des accidents mortels ont été observés dans les laboratoires de chimie pendant la préparation de ce gaz ou à la suite de manipulations effectuées sans prendre les précautions nécessaires; on a également observé, dans certains cas, des asphyxies dues à des dégagements subits d'oxyde de carbone. Un ouvrier occupé à presser des chiffons dans une chaudière avec de la chaux vive fut trouvé mort après un quart d'heure; un de ses camarades venu à son secours succomba également ⁽¹⁾ : la chaux vive au contact de l'eau contenue dans les chiffons et de la vapeur d'eau donna lieu à un grand dégagement de chaleur qui amena la combustion incomplète des chiffons, d'où dégagement d'oxyde de carbone.

Si les phénomènes d'intoxication par le gaz pur sont relativement rares, il n'en est pas de même des accidents provoqués par les vapeurs délétères résultant de la combustion incomplète du char-

(1) CHAPUIS. *Traité de toxicologie*, 452.

bon. C'est là un mode de suicide très fréquent en France, surtout dans les grandes villes et spécialement à Paris, où le procédé de suicide par le réchaud à charbon est souvent employé. Nous citons comme exemple les chiffres suivants empruntés à Kobert ⁽¹⁾. De 1834 à 1843 sur 4395 suicides observés à Paris, 1432 sont dus aux vapeurs de charbon; de 1848 à 1852 en France, 17852 suicides dont 1401 par le charbon; en 1891, 848 suicides par le charbon, le quinzième environ de la totalité ⁽²⁾. A l'étranger, ce mode de suicide est moins en faveur.

Les accidents mortels dus à l'oxyde de carbone sont extrêmement nombreux, ce qui tient aux circonstances si fréquentes dans lesquelles il peut y avoir formation du gaz toxique.

CIRCONSTANCES DANS LESQUELLES IL Y A PRODUCTION DE CO.

Nous signalerons parmi les principales causes de cette formation :

1° *La combustion incomplète du charbon de bois, de la houille, de la tourbe et du bois*, dans des endroits clos où l'air non renouvelé ne contient pas une quantité suffisante d'oxygène pour une combustion complète. Il se dégage aux dépens des matériaux en combustion, des gaz riches en acide carbonique, mais contenant également une certaine proportion d'oxyde de carbone et des corps odorants. L'ensemble de ces gaz a reçu le nom de vapeurs de charbon; leur composition est naturellement très variable et la proportion d'oxyde de carbone déversée dans la pièce peut devenir considérable (jusqu'à 5 pour 100). De nombreuses recherches ont été faites pour fixer leur composition, nous citerons parmi les plus intéressantes celles de Leblanc ⁽³⁾. Un poids déterminé de braise de boulanger était brûlé dans une pièce d'une capacité connue; au moyen d'un tube flexible traversant la porte il était possible de faire des prélèvements de gaz. Au bout de quelque temps l'air de la pièce était incapable d'entretenir la vie des animaux et l'atmosphère avait la composition suivante : oxygène 19,19 — azote 75,69 — gaz carbonique 4,51 — oxyde de carbone 0,54 pour 100.

⁽¹⁾ *Lehrbuch der Intoxicationen*, 2^e vol., 868, 1906.

⁽²⁾ BROUARDEL. *Les Asphyxies*, Paris, 1896.

⁽³⁾ *Ann. Chim. Phys.*, (3), 5, 236.

Pendant longtemps et jusqu'aux recherches de Leblanc on avait admis que l'effet toxique des vapeurs de charbon était dû à l'acide carbonique, mais Leblanc, par des expériences directes, a démontré que l'action toxique était bien due à l'oxyde de carbone : l'atmosphère de la pièce, débarrassée du gaz carbonique par l'eau de chaux, conserve en effet tout son pouvoir toxique ; un chien introduit dans une atmosphère contenant 30 pour 100 de CO^2 , mais pas d'oxyde de carbone, résiste pendant 45 minutes ; dans l'atmosphère contenant CO il meurt au bout de très peu de temps.

2° *Emplois de certains appareils de chauffage.* — Parmi les modes de chauffage pouvant donner lieu à des dégagements d'oxyde de carbone nous citerons les poêles à combustion lente et surtout les appareils appelés poêles mobiles. Ces appareils, quand ils sont installés convenablement et utilisés avec prudence, offrent peu de danger, mais souvent ils fonctionnent mal, le tirage est insuffisant, le couvercle ne produit qu'une obturation imparfaite et laisse aux gaz une issue directe ; le transport surtout des poêles mobiles est dangereux, car le tirage dans une cheminée froide s'établit lentement et les gaz toxiques peuvent se déverser dans la pièce. Il faut ajouter que souvent les cheminées présentent des fissures qui permettent le passage des produits de la combustion d'une pièce à une autre ou même d'un étage à l'autre.

Incendies. Explosions. — Dans les incendies il y a toujours dégagement d'oxyde de carbone dû à la combustion incomplète de substances organiques : à la suite de l'incendie de l'Opéra-Comique en 1887, Ogier a pu nettement constater la présence de l'oxyde de carbone dans le sang des cadavres non brûlés ; de même les explosions de grisou dans les mines sont une source de production de gaz toxique et souvent les mineurs sont asphyxiés par l'oxyde de carbone. Voir Gréhant, *L'oxyde de carbone* (p. 465).

L'emploi de certains explosifs : fulgurite, ballistite, cordite, dégage une quantité notable d'oxyde de carbone, ce qui peut être la cause d'accidents dans les mines, carrières, etc. La plupart des explosifs employés dans l'art de la guerre et spécialement les poudres sans fumée produisent, dans leur combustion, de l'oxyde de carbone jusqu'à 45 pour 100 du mélange gazeux, d'après Sarrau et Vielle.

Industrie. — Certaines préparations industrielles constituent une source de dégagement abondant d'oxyde de carbone : dans le voisinage des fours à chaux on a observé maintes fois des accidents

très graves imputables à ce gaz. Il en est de même dans beaucoup de métallurgies, dans la fabrication de la soude par le procédé Nicolas Leblanc, etc.

Enfin les effets pernicieux, les intoxications causées par les produits gazeux utilisés pour l'éclairage et pour le chauffage (gaz de houille, gaz à l'eau) sont dus à l'oxyde de carbone contenu dans ces produits. Nous reviendrons plus tard sur ce point.

CAUSES DE L'INTOXICATION.

L'oxyde de carbone est un poison asphyxiant : l'intoxication par ce gaz a été étudiée par Claude Bernard ⁽¹⁾ qui a nettement défini la nature des effets toxiques : ceux-ci sont dus à la fixation du gaz sur l'hémoglobine du sang. L'hémoglobine, matière colorante du sang, a la propriété de fixer un grand nombre de gaz, en particulier l'oxygène, pour former une combinaison relativement stable, l'oxyhémoglobine. Or l'hémoglobine fixe également l'oxyde de carbone en donnant une combinaison, l'hémoglobine oxycarbonique, plus stable que l'oxyhémoglobine; il en résulte que si le sang est mis en contact d'un mélange gazeux contenant à la fois de l'oxyde de carbone et de l'oxygène, il fixera de préférence l'oxyde de carbone : ce gaz peut même déplacer l'oxygène de l'oxyhémoglobine. Les globules rouges perdent donc leur action vitale essentielle; si la proportion de gaz toxique est suffisante, l'asphyxie est immédiate; dans le cas contraire la mort peut survenir au bout d'un temps plus ou moins long. Si les globules rouges n'ont été atteints que légèrement, si par un traitement convenable on atténue l'action du gaz toxique, le patient pourra être rappelé à la vie. La vitesse avec laquelle l'oxyde de carbone est absorbé par le sang est considérable [Gréhant] ⁽²⁾ : chez un animal respirant de l'air mêlé de $\frac{4}{40}$ d'oxyde de carbone, on trouve, pour 100^{cm}³ de sang artériel, 4^{cm}³ de CO au bout de 10 à 15 secondes; après 1^m, 15^s à 1^m, 59^s, 18^{cm}³, 40 de CO et seulement 4^{cm}³ d'oxygène : l'animal ne tarde pas à périr.

Claude Bernard admettait que la substitution de l'oxygène par

(1) *Leçons sur les anesthésiques et sur l'asphyxie*, Paris, 1875.

(2) *C. R.*, 70, 1182.

l'oxyde de carbone peut être totale, mais il résulte des recherches d'Ogier et d'autres auteurs que le remplacement est rarement complet. D'après Hüfner ⁽¹⁾ la tension de dissociation de l'hémoglobine oxycarbonique serait 33 fois plus faible que celle de l'oxyhémoglobine.

La combinaison de l'hémoglobine avec l'oxyde de carbone a été isolée par Hoppe Seyler ⁽²⁾ : elle se présente sous forme de cristaux rouge bleuâtre : cette combinaison n'est pas détruite par les réducteurs, réaction qui sera utilisée pour la recherche toxicologique de CO.

Doses toxiques. — La dose toxique de l'oxyde de carbone est extrêmement difficile à fixer ; elle varie essentiellement avec la proportion d'oxyde de carbone contenue dans l'atmosphère toxique, avec l'âge, le sexe, les causes individuelles. Les enfants, ayant une respiration plus active, sont plus sensibles ; l'homme paraît plus susceptible à ce point de vue que la femme. Souvent il se produit au commencement de l'intoxication une syncope pendant laquelle l'acte respiratoire est presque annihilé, ce qui retarde l'absorption du poison. D'après F. Leblanc une atmosphère à 1 pour 100 de gaz toxique est très rapidement mortelle pour l'homme : avec des doses plus faibles, 1 pour 1000, la mort survient plus lentement. Des doses encore plus faibles, 0,2 à 0,5 pour 1000, peuvent encore être dangereuses. D'après Dreser ⁽³⁾ la dose mortelle pour des lapins serait de 11^{mg},5, ce qui, pour un homme de 70 kilogrammes, correspond à 0^{gr},80.

Gréhan ⁽⁴⁾, expérimentant sur des moineaux, a constaté que la dose toxique était comprise entre 1 pour 450 et 1 pour 500 ; pour les chiens elle serait de 1 pour 250 à 1 pour 300. Dans ces recherches les animaux n'étaient pas maintenus dans le milieu renfermant les produits de leur respiration et le mélange gazeux était renouvelé continuellement, circonstances qu'on ne rencontre pas d'habitude dans les accidents ou les asphyxies.

En général on peut dire que la mort survient quand la capacité respiratoire du sang, c'est-à-dire son pouvoir absorbant pour l'oxygène, est tombé à 30 pour 100 de sa valeur initiale.

⁽¹⁾ *Arch. f. Physiol.*, 1895, 213.

⁽²⁾ *Med. chem. Untersuchungen*, 1867, 169.

⁽³⁾ *Arch. exp. Path.*, 1892, 29, 119.

⁽⁴⁾ *Les poisons de l'air*, 137.

SYMPTÔMES DE L'INTOXICATION.

Les symptômes de l'intoxication oxycarbonée sont différents, suivant que l'intoxication est lente ou rapide.

Chez les personnes exposées par leurs occupations dans une atmosphère susceptible de contenir des traces de gaz toxique (blanchisseuses, cuisiniers, mineurs), on a noté de l'anémie, de la céphalée, des troubles nerveux, des troubles de la nutrition; il est souvent difficile de discerner les méfaits imputables à l'oxyde de carbone de ceux qu'on peut attribuer à d'autres causes : la recherche de l'oxyde de carbone dans l'air incriminé donnera d'utiles indications.

Dans les intoxications aiguës on observe, d'après Tourdes, deux périodes dont la première peut passer inaperçue : il y a tout d'abord une accélération du pouls et de la respiration, puis bientôt survient une période de dépression avec ralentissement de la circulation et perte de la sensibilité. Si la cause de l'intoxication ne cesse pas, le patient ne tarde pas à périr. Dans les empoisonnements lents on observe de la pesanteur de tête, des vertiges, des tremblements, des syncopes; dans les intoxications aiguës, quelques-uns de ces symptômes peuvent passer inaperçus.

Dans certains cas on a observé des convulsions, mais ces phénomènes sont plus marqués chez les animaux.

Dans le cas où le malade a pu être rappelé à la vie, on remarque toute une série d'accidents consécutifs : troubles de la vue, faiblesse générale, état d'hébétude, d'accablement simulant l'ivresse; on a observé également des pneumonies consécutives, des paralysies, de l'amnésie, etc.

Élimination. — Si le malade a été rappelé à la vie ou si la proportion d'oxyde de carbone a été insuffisante pour amener la mort, que devient l'oxyde de carbone absorbé et sous quelle forme est-il éliminé. C'est là une question très discutée et les avis les plus différents ont été émis. Claude Bernard admettait que les globules sanguins soumis à l'influence de l'oxyde de carbone étaient tués pour ainsi dire et que ces globules devaient être éliminés de l'organisme. D'après Gréhant, l'oxyde de carbone serait peu à peu éliminé de l'organisme en nature, c'est-à-dire que le gaz toxique serait déplacé lentement sous l'influence de l'acte respiratoire : de fait et en s'en-

tourant de toutes les précautions nécessaires, Gréhant a pu constater que l'air expiré par des animaux intoxiqués, traité d'abord par une lessive de potasse, donnait des traces de gaz carbonique après contact avec une colonne d'oxyde de cuivre chauffée au rouge. On a objecté que l'air expiré pouvait contenir des traces de substances carbonées en dehors du gaz carbonique, ce qui expliquerait la formation de CO^2 ; Gréhant a réfuté cette objection en prouvant que l'air expiré par des animaux non intoxiqués et débarrassé de gaz carbonique ne donnait pas la plus petite quantité de ce gaz après oxydation effectuée comme dans les expériences citées ci-dessus (Voir Gréhant, *Les poisons de l'air*).

D'après de Saint-Martin, si on maintient quelque temps à l'étuve à 38° un mélange de sang oxycarboné et de sang oxygéné, on observe un faible dégagement de CO^2 avec disparition progressive de l'oxyde de carbone : il est possible que des phénomènes analogues se passent dans l'organisme.

La durée de l'élimination a donné lieu également aux avis les plus différents. Certains auteurs admettent qu'elle ne dépasse pas deux heures, Haldane admet six heures, Koch dix heures. Pouchet a pu caractériser le gaz toxique 60 heures après intoxication, Ogier 70 heures après. Ce dernier auteur fait remarquer avec raison que ces observations reposent sur des examens spectroscopiques dépendant essentiellement de l'instrument et de l'œil de l'observateur (Voir Ogier, *Traité de chimie toxicologique*, p. 67).

ANTIDOTE-TRAITEMENT.

Dans une intoxication par l'oxyde de carbone, il faut se hâter de soustraire le patient à l'influence du gaz délétère, en exposant le malade à l'air libre. On pratiquera la respiration artificielle, les tractions rythmées de la langue. Il est indiqué également de provoquer les vomissements s'ils tardent à se produire, de faire des aspersions d'eau froide surtout sur la face, des lotions vinaigrées, etc.

La respiration artificielle doit parfois être continuée très longtemps avant que le malade revienne à la vie.

On a préconisé également la transfusion du sang, les injections intraveineuses de sérum artificiel.

Les inhalations d'oxygène sont des plus utiles : Haldane expéri-

mentant sur des souris, puis Mosso ⁽¹⁾ sur des animaux plus gros, chiens, lapins, singes, ont vu que ces animaux placés dans l'air ou dans l'oxygène comprimés résistaient à l'intoxication oxycarbonique dans des conditions où la mort aurait été rapide à la pression habituelle. Il est nécessaire de diminuer graduellement la pression et de maintenir les animaux dans l'oxygène pendant quelque temps pour éliminer l'oxyde de carbone.

Il y aurait grand intérêt à appliquer ces données chez l'homme : l'oxygène comprimé est utilisé couramment et il serait facile d'établir des chambres permettant de soumettre les victimes à l'action de l'oxygène comprimé à deux atmosphères [Kassner ⁽²⁾].

RECHERCHE TOXICOLOGIQUE

La recherche toxicologique de l'oxyde de carbone est fondée sur la détermination de ce gaz dans le sang; si le toxique existe en quantité suffisante, on pourra démontrer la présence de l'oxyde de carbone par un examen spectroscopique; dans le cas où il n'y a que de faibles quantités de poison, il sera nécessaire de faire l'extraction des gaz du sang et de rechercher dans ces gaz la présence du toxique.

Autopsie. — A l'autopsie on observe chez les victimes un certain nombre de signes qui permettront souvent au médecin légiste de soupçonner la nature de l'empoisonnement. Sans insister sur ce point, nous signalerons les principaux. On voit souvent sur le cadavre des taches rosées apparaissant surtout aux cuisses et au ventre; le sang est plus rouge que le sang normal; fréquemment on trouvera aux sommets des poumons les lésions décrites par Lacassagne sous le nom d'œdème carminé. Le tube digestif est souvent le siège de lésions de la muqueuse gastro-intestinale, de congestions hémorragiques, qui pourraient quelquefois faire penser à la présence d'un poison irritant : ces lésions, d'après Brouardel et Descouts, apparaîtraient dans la moitié des cas.

Dans le sang oxycarboné les globules conservent leur forme nor-

⁽¹⁾ *C. R.*, 1900, **131**, 483.

⁽²⁾ *Apotheker Ztg.*, **1901**, 92.

male; ce sang résiste mieux que le sang normal à la putréfaction, de sorte que la présence du toxique peut être reconnue fort longtemps après le décès.

I. — RECHERCHE PAR LE SPECTROSCOPE.

La recherche spectroscopique de l'oxyde de carbone dans le sang est basée sur l'examen des spectres d'absorption de l'hémoglobine normale et de l'hémoglobine oxycarbonée, avant et après l'action d'un réducteur.

Quand devant la fente d'un spectroscopie on place du sang dilué dans une certaine quantité d'eau et qu'on examine le spectre, on voit deux bandes d'absorption situées entre les raies D et E; ces deux bandes sont séparées par un espace clair : c'est là le spectre de l'oxyhémoglobine caractérisant un sang normal.

Si alors on ajoute au sang une petite quantité d'un réducteur, sulfhydrate d'ammoniaque par exemple, le spectre au bout de peu de temps change complètement d'aspect : après une durée d'une à cinq minutes les deux bandes d'absorption, dans le jaune et dans le rouge, disparaissent peu à peu et font place à une bande unique occupant à peu près l'intervalle entre les deux premières; ce second spectre est celui de l'hémoglobine réduite; la bande d'absorption qui le caractérise est désignée sous le nom de bande de Stokes.

Avec du sang dans lequel l'oxyhémoglobine est remplacée par l'hémoglobine oxycarbonique, le spectre du sang dilué est à peu près identique à celui de l'oxyhémoglobine. Il présente deux bandes entre D et E situées à peu près comme dans le sang normal; cependant en observant attentivement on voit que ces bandes sont légèrement déviées vers la droite. Si alors on ajoute au sang oxycarbonique une petite quantité d'un réducteur, le phénomène est tout différent de celui observé avec le sang normal; le spectre montre toujours les deux bandes primitives et la bande de Stokes n'apparaît pas. Cela tient à ce que l'hémoglobine oxycarbonique, plus stable que l'hémoglobine, n'est pas altérée par les réducteurs.

La différence des deux spectres est extrêmement nette avec du sang ne contenant que de l'oxyhémoglobine ou que de l'hémoglobine oxycarbonée, mais dans la réalité ce cas se présente rarement; presque toujours le sang oxycarboné contient encore de

l'oxyhémoglobine, de sorte que les phénomènes observés sont intermédiaires entre ceux signalés plus haut; les deux bandes primitives disparaissent en partie, la bande du milieu est plus ou moins sombre suivant la teneur en oxyde de carbone; avec de faibles quantités de ce gaz, le phénomène manque tout à fait de netteté et il faut recourir à l'analyse des gaz du sang.

Entrons maintenant dans quelques détails au sujet de ces manipulations. Le sang doit être dilué dans cent fois environ son

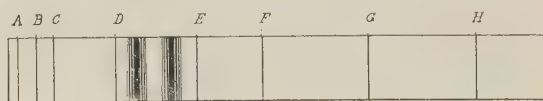


Fig. 1. — Spectre de l'oxyhémoglobine.

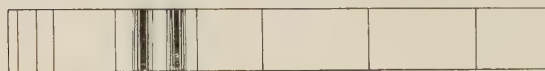


Fig. 2. — Spectre de l'hémoglobine oxycarbonique.



Fig. 3. — Spectre de l'hémoglobine réduite.



Fig. 4. — Spectre de l'hémoglobine oxycarbonique après réduction.

volume d'eau, puis, si le liquide n'est pas absolument clair, on le filtre : on introduit alors le sang dilué dans une petite cuve de verre à faces parallèles. On peut avec avantage se servir d'une cuve de verre de forme triangulaire qui permet de faire varier à volonté l'épaisseur du liquide. On place alors la cuve devant la fente d'un spectroscope; la dilution ou l'épaisseur du liquide doit être telle que les deux bandes sombres entre D et E apparaissent nettement; la bande E située dans le rouge est plus large que la bande jaune en D; entre les deux on doit voir très nettement un espace clair.

Le spectroscope ordinaire à un prisme est l'instrument le plus convenable pour ces observations : la fente doit être étroite et

réglée d'une façon définitive de façon qu'on puisse toujours opérer dans les mêmes conditions. On peut se servir également d'un petit spectroscope à vision directe, mais ces instruments ne portent pas d'habitude de micromètre, ce qui, dans certains cas, est un inconvénient. On peut utiliser, comme éclairage, un bec de gaz à papillon, un bec Auer, etc.

Dans des recherches délicates, il est utile d'observer, en même temps que le sang suspect, le spectre d'un sang normal; on utilisera pour cela une disposition souvent employée quand on veut comparer deux spectres : la fente, dans une de ses moitiés, est munie d'un petit prisme à réflexions totales qui permet l'examen d'un sang normal placé dans une autre cuve; les deux spectres sont placés l'un au-dessus de l'autre de sorte que la position des bandes est facilement comparée. Stokes⁽¹⁾, à qui est due l'étude du spectre de l'hémoglobine réduite, employait comme réducteur une solution à 5 pour 100 de protochlorure d'étain additionnée d'acide tartrique et neutralisée par l'ammoniaque. Ogier⁽²⁾ recommande l'emploi du sulfhydrate d'ammoniaque à la dose de une à deux gouttes par centimètre cube du sang dilué. On a recommandé également l'emploi de l'hydrosulfite de sodium; mais ce réactif, d'après Ogier, aurait l'inconvénient de donner des liquides troubles, ce qui enlève de la netteté au spectre, de plus, il est d'une mauvaise conservation. Il est préférable d'utiliser le sulfhydrate, réactif courant et qu'on a toujours sous la main.

La réaction, comme nous l'avons déjà indiqué, est extrêmement nette et permet de déceler l'oxyde de carbone quand le gaz n'est pas en trop faible proportion. Quelle est sa sensibilité? Cette question n'est pas absolument résolue. Claude Bernard admet qu'on peut caractériser l'oxyde de carbone dans le mélange d'une partie de sang oxycarboné avec 2 parties de sang normal. Ogier et Vibert estiment qu'on peut, en s'entourant des précautions nécessaires, reconnaître l'oxyde de carbone, dans un mélange ne contenant que 1/10^e de sang oxycarboné; d'après de Saint-Martin la limite serait de 25 pour 100; du reste cette limite variera évidemment suivant l'observateur.

Somme toute, si la victime a survécu et si une partie du gaz

⁽¹⁾ *Proc. Roy. Soc.*, 1864, 16 juin, **43**, 355.

⁽²⁾ *Traité de toxicologie*, 73.

toxique a pu être éliminée, l'examen spectroscopique ne donnera que des résultats incertains.

On doit à Bertin-Sans et Moitessier⁽¹⁾ une méthode qui permet d'évaluer, au moyen du spectroscope, l'oxyde de carbone contenu même en proportion minime dans le sang. Cette méthode est basée sur ce fait que le ferricyanure de potassium ajouté au sang transforme l'hémoglobine en méthémoglobine; celle-ci n'a pas la propriété d'absorber l'oxyde de carbone, de sorte que le gaz toxique peut facilement être chassé du sang et reçu dans du sang normal très dilué qui retient l'oxyde de carbone; le sang ainsi chargé est examiné au spectroscope. Le sang à examiner est étendu de $\frac{2}{5}$ de son volume d'eau et placé dans une carafe large et plate d'un litre de capacité, puis additionné d'un excès de ferricyanure en poudre. La carafe, chauffée dans un bain d'eau maintenu vers 40°, est reliée avec un flacon laveur de Cloez renfermant une petite quantité de sang très dilué; ce flacon muni d'un robinet est mis en communication avec une cloche dans laquelle on fait le vide à 5^{mm} de mercure environ. En ouvrant peu à peu le robinet on fait passer les gaz dégagés de la carafe dans le flacon laveur; on fait plusieurs fois le vide dans la cloche de façon à recueillir tout l'oxyde de carbone et à concentrer ce gaz dans la petite quantité de sang normal. On peut, d'après les auteurs, caractériser l'oxyde de carbone dans un sang renfermant 15 pour 100 d'hémoglobine transformée en hémoglobine oxycarbonique. Dans le cas où le sang ne contient que très peu d'oxyde de carbone, il est nécessaire d'extraire les gaz du sang et de faire l'analyse de ces gaz.

II. — RECHERCHE DANS LES GAZ DU SANG.

L'extraction des gaz du sang peut être faite très facilement au moyen de la pompe à mercure ou mieux de la trompe à mercure. Le sang est introduit dans un matras à long col dans lequel le vide a été fait préalablement; le col du ballon est muni d'un réfrigérant dans lequel on fait passer un courant d'eau, ce qui a pour but de refroidir et de condenser complètement la vapeur d'eau qui serait dégagée en même temps que les gaz sous l'action du vide et d'éviter

(1) *Bull. Soc. Chim.*, (3), 6, 663.

le passage de cette vapeur dans les appareils à vide. Le sang (50 à 100^{cm3}) est introduit dans le ballon au moyen d'un entonnoir spécial placé sur le ballon; celui-ci doit être maintenu, au moyen d'un bain d'eau chaude, à la température de 50° à 60° pour assurer le départ complet du gaz; on procède alors à l'extraction des gaz par les procédés habituels. La trompe à mercure est d'un maniement plus commode que la pompe à mercure, surtout si la trompe est munie d'une disposition spéciale permettant de faire remonter le mercure automatiquement.

D'après Gréhan le vide seul même à 40° est impuissant à dégager la totalité de l'oxyde de carbone : il serait nécessaire, pour obtenir tout le gaz d'ajouter au sang une solution de chlorure de sodium dans l'acide acétique qui transforme l'hémoglobine en hématine qui est incapable de fixer CO : avec cette addition, et en chauffant vers 50°, l'extraction est totale. Ogier recommande d'ajouter au sang une solution saturée d'acide tartrique, qui n'offre pas les inconvénients dus à la volatilité de l'acide acétique.

L'extraction des gaz étant terminée, on procède à l'analyse. Dans le cas le plus général la composition du mélange est assez complexe : on peut y trouver, en effet, de l'oxygène, de l'azote, de l'oxyde de carbone, du gaz carbonique, de l'hydrogène sulfuré. L'analyse quantitative d'un tel mélange est délicate et nous ne pouvons entrer ici dans les détails des manipulations et des méthodes de mesure employées dans ce but.

Un certain volume du gaz est mesuré au moyen d'appareils spéciaux (cuve de Doyère, pipettes de Salet) : on opérera sur 20^{cm3}, par exemple. Au moyen d'un cristal de sulfate de cuivre humecté d'eau, on absorbe l'hydrogène sulfuré et la diminution de volume est déterminée; par addition de lessive de potasse dans le résidu on absorbe le gaz carbonique : une deuxième lecture donne le volume de CO². Au moyen d'une pastille ou d'un comprimé d'acide pyrogallique, on absorbe l'oxygène qui oxyde le pyrogallol en présence de la potasse; pour éviter le dégagement d'oxyde de carbone qui a été signalé dans cette réaction, il est nécessaire d'employer un grand excès d'acide pyrogallique et de potasse.

Il reste donc maintenant un mélange d'azote et d'oxyde de carbone : au gaz transvasé dans une petite éprouvette on ajoute une solution chlorhydrique de chlorure cuivreux qui absorbe CO. Le réactif transvasé dans une petite éprouvette est traité par un excès

de potasse : la combinaison de chlorure cuivreux est détruite et C.O se dégage. Après avoir mesuré le volume, on caractérise l'oxyde de carbone : on constatera, par exemple, que le gaz brûle avec une flamme bleue en donnant du gaz carbonique; on peut encore le faire absorber par un peu de sang et procéder à l'examen spectroscopique; on pourra encore utiliser une méthode eudiométrique, ou le grisoumètre de Gréhan (voir p. 99). Quand l'oxyde de carbone a été isolé méthodiquement et caractérisé d'une façon certaine, aucun doute ne peut subsister et la présence dans le sang examiné est mise hors de doute.

Recherche directe de l'oxyde de carbone dans le sang.

On propose un grand nombre de réactions qui, d'après leurs auteurs, permettraient de distinguer le sang normal du sang oxy-carboné.

Quelques-unes de ces réactions sont assez nettes, mais aucune ne permet d'entraîner une conviction absolue. Nous nous contenterons d'en mentionner quelques-unes.

D'après Hoppe Seyler, Salkowski⁽¹⁾ et Wahl⁽²⁾, le sang oxycarboné additionné de lessive de soude, ou de lessive de soude et de chlorure de calcium, ou de tanin ou d'acide ferrocyanhydrique conserverait une coloration rouge, tandis que le sang normal prend une couleur brun verdâtre. Il en serait de même, d'après Salkowski⁽³⁾, en présence de l'hydrogène sulfuré qui n'altère pas la couleur du sang oxycarboné.

Un grand nombre de sels donnent avec le sang normal des colorations rouge brun, tandis que le sang oxycarboné donne des teintes plus rouges : les réactions se font dans le sang additionné de lessive de soude. Rübner⁽⁴⁾ a proposé l'emploi de l'acétate basique de plomb, d'autres auteurs ont préconisé le sulfate de cuivre, le chlorhydrate d'ammoniaque, le protochlorure d'étain, le bichlorure de mercure, etc.

Le sang normal dilué puis alcalinisé par la potasse et additionné

⁽¹⁾ *Ztschr. f. Physiol. Chem.*, **12**, 227.

⁽²⁾ *Pflügers Arch.*, 1900, **78**, 262.

⁽³⁾ *Ztschr. f. physiol. Chem.*, **7**, 114; **27**, 319.

⁽⁴⁾ *Archiv. f. Hygiene*, 1890, **10**, 395.

d'acide pyrogallique se décolore si on abandonne le mélange dans un flacon fermé; le sang oxycarboné reste rouge.

Weyl et Anrep ⁽¹⁾ ont observé que dans le sang oxycarboné, traité par les oxydants, chlorate de potassium, permanganate de potassium, la transformation de l'hémoglobine en méthémoglobine était beaucoup plus lente que celle de l'oxyhémoglobine : l'examen spectroscopique permet de juger la différence car la méthémoglobine est caractérisée par une bande spéciale dans le rouge, en solution acide.

QUESTIONS CHIMICO-LÉGALES RELATIVES A LA RECHERCHE TOXICOLOGIQUE DE L'OXYDE DE CARBONE

La recherche toxicologique de l'oxyde de carbone soulève dans beaucoup de cas un certain nombre de problèmes qui peuvent être posés aux experts : parmi ces questions les unes sont d'ordre médical et nous pouvons ici les passer sous silence, d'autres sont de la compétence des experts chimistes et ont trait surtout aux conditions dans lesquelles a pu se produire l'intoxication. Parmi celles-ci l'une des plus importantes est la recherche ou le dosage de l'oxyde de carbone dans l'atmosphère d'une pièce soupçonnée d'avoir causé une intoxication. Cette question très importante mérite de nous arrêter quelques instants.

RECHERCHE DE L'OXYDE DE CARBONE DANS L'AIR

Si la présence du gaz toxique dans l'air ne paraît pas douteuse, une expérimentation physiologique très simple permettra de résoudre la question. Il suffit d'introduire dans l'atmosphère incriminée des animaux et en particulier des oiseaux qui, d'après Gréhan, sont plus susceptibles que les mammifères : quand la dose d'oxyde de carbone est suffisante, les oiseaux ne tardent pas à succomber et l'examen spectroscopique du sang lèvera tous les doutes.

La recherche est plus difficile quand il s'agit de reconnaître ou d'apprécier des traces d'oxyde de carbone, et, dans ce cas, il sera

(1) *Arch. f. physiol.*, 1880, 227.

nécessaire d'utiliser des méthodes plus sensibles dont nous citerons quelques-unes.

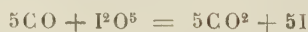
1° Au moyen d'un aspirateur, on prélève une certaine quantité de l'air suspect, puis le gaz est traité d'abord par une lessive de potasse pour absorber le gaz carbonique ; le mélange gazeux est dirigé ensuite sur une colonne d'oxyde de cuivre portée au rouge : si l'atmosphère suspecte contient de l'oxyde de carbone, il y a formation de CO^2 qui est absorbé soit par une lessive de potasse, soit par de l'eau de baryte.

Cette méthode offre l'inconvénient grave de ne pas tenir compte des traces de vapeurs carbonées qui peuvent exister dans le mélange ; en particulier, elle est tout à fait inapplicable quand il s'agit d'une intoxication par le gaz d'éclairage.

2° On a proposé l'emploi du chlorure cuivreux comme absorbant de l'oxyde de carbone. Dans le cas où il n'y a que des traces de CO , il est nécessaire de faire passer très lentement le gaz à analyser et d'opérer dans des absorbeurs à large surface, on pourra extraire le gaz fixé sur le chlorure cuivreux au moyen de la trompe de Sprengel. Cette méthode donne de très bons résultats.

5° L'emploi du chlorure de palladium comme réactif de l'oxyde de carbone a été préconisé par plusieurs auteurs, notamment par Gruber ⁽¹⁾, par Fodor ⁽²⁾, puis, plus récemment, par Potain et Drouin ⁽³⁾ ; la solution de chlorure de palladium est réduite par l'oxyde de carbone avec formation d'un précipité brun. Ce réactif offre l'inconvénient d'être attaqué par un certain nombre de gaz tels que l'hydrogène sulfuré, l'ammoniaque, gaz faciles à éliminer : mais le chlorure de palladium est également réduit par certains carbures d'hydrogène, par le gaz d'éclairage, et l'élimination de ces carbures n'est pas toujours facile ; certains auteurs rejettent complètement l'usage du chlorure de palladium.

4° Parmi les procédés recommandés pour la recherche des traces d'oxyde de carbone, l'un des meilleurs repose sur l'action réductrice exercée par CO sur l'anhydride iodique I^2O^5 .



⁽¹⁾ *Arch. f. Hygiene*, 1883, **4**, 145.

⁽²⁾ *Vierteljahrs. f. Gesundheitspf.*, **43**, 377.

⁽³⁾ *C. R.*, **126**, 938.

Cette réaction, étudiée d'abord par Ditle (¹), puis de la Harpe et Reverdin (²), peut être utilisée de plusieurs façons pour le dosage de CO. On peut, comme l'a proposé A. Gautier (³), faire passer l'air à analyser d'abord dans une lessive de potasse, le dessécher, puis le faire circuler dans un système de deux tubes placés dans une étuve chauffée vers 100-105°. Le premier de ces tubes contient de l'anhydride iodique, le second du cuivre pulvérulent réduit par l'hydrogène : l'iode mis en liberté se fixe sur le cuivre dont on détermine l'excès de poids. Nicloux (⁴) évalue par une méthode colorimétrique l'iode mis en liberté. L'air à examiner passe dans trois tubes en U contenant : le premier, une lessive alcaline pour retenir CO², le second de la ponce sulfurique ; le troisième, chauffé par un bain d'huile vers 150°, contient 50³ d'anhydride iodique. A la suite de ces tubes, on dispose un absorbeur à potasse pour fixer l'iode. Quand l'opération est terminée, l'iode est mis en liberté dans la solution de potasse par l'acide sulfurique et une trace d'azotite de sodium : au moyen du sulfure de carbone, on rassemble l'iode et la teinte du dissolvant est comparée à une solution sulfocarbonique d'iode d'un titre déterminé. On peut, d'après Nicloux, reconnaître par ce procédé $\frac{1}{50\,000}$ de CO. D'après Nesmelow (⁵), les procédés au chlorure de palladium donneraient de mauvais résultats (50 pour 100 de perte) ; la méthode de Nicloux est de beaucoup préférable, mais il serait indiqué de substituer au dosage par comparaison, un titrage avec une solution d'hyposulfite.

Lévy et Pécol (⁶) ont imaginé un appareil portatif reposant sur la méthode de Nicloux et qui permet de déterminer facilement la teneur en oxyde de carbone d'une atmosphère suspecte. D'après ces auteurs, une teneur de $\frac{1}{100\,000}$ en oxyde de carbone dans un local peut provoquer des troubles sérieux.

5° *Grisoumètre*. — Nous citerons pour terminer ce qui concerne la recherche de petites quantités d'oxyde de carbone, une méthode due

(¹) *Bull. Soc. Chim.*, (1), **13**, 318.

(²) *Bull. Soc. Chim.*, (3), **1**, 163.

(³) *C. R.*, **126**, 793, 1299.

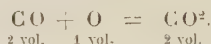
(⁴) *C. R.*, **126**, 746.

(⁵) *Thèse de Dorpat*, **1907**, 138. Voir *Journ. de Pharm. et de Chim.*, (6), **26**.

(⁶) *Journ. de Pharm. et de Chim.*, (6), **21**, 467.

à Gréhan, qui permet de retrouver des traces très faibles d'oxyde de carbone ; cette méthode est fondée sur l'emploi du grisoumètre. Le principe de cet appareil a été donné par Coquillion ⁽¹⁾, qui l'appliqua à la recherche du grisou dans l'atmosphère des mines. Depuis, cet appareil a reçu plusieurs perfectionnements dus à Gréhan. Nous ne donnerons ici que le principe de ce procédé : pour la description et le maniement du grisoumètre, voir le livre de Gréhan : *L'Oxyde de carbone*, Paris, 1903, p. 30.

Le principe des grisoumètres est très simple : quand on fait passer une série d'étincelles dans un mélange gazeux contenant un gaz combustible en présence d'un excès d'oxygène, le gaz combustible est brûlé et il en résulte, après refroidissement des gaz, une diminution de volume du mélange gazeux. On a, par exemple, dans le cas de l'oxyde de carbone :



La diminution du volume est proportionnelle à la teneur en oxyde de carbone en admettant, naturellement, qu'il n'y ait pas d'autres gaz combustibles.

Le grisoumètre de Gréhan est formé essentiellement d'une ampoule cylindrique qui se continue à la partie inférieure par un tube vertical de 45^{cm} de long et de 7^{mm} de diamètre ; ce tube porte des divisions correspondant à des volumes égaux. Sur les parois de l'ampoule sont soudés deux tubes traversés par des fils de platine roulés en spirale dans l'ampoule, ce qui permet de porter la spirale au rouge sous l'influence d'un courant électrique. L'appareil est fermé à sa partie inférieure par un robinet qui peut être manœuvré au moyen de deux tiges de laiton assez longues : à la partie supérieure de l'ampoule est fixé un robinet pointeau d'une forme spéciale et qui permet l'introduction des gaz. L'appareil peut, à volonté, être immergé dans l'eau ou retiré au moyen d'un treuil muni d'une manivelle. Pour faire une détermination, le mélange des gaz est introduit dans l'appareil rempli d'eau, jusqu'à ce qu'il arrive presque à l'origine des divisions du tube gradué ; le robinet supérieur étant fermé, on immerge l'appareil, on fait la lecture du volume gazeux, puis le robinet inférieur est fermé. On fait alors passer dans l'am-

(1) *C. R.*, 84, 458, 4503.

poule le courant électrique ; au moyen d'un interrupteur, on interrompt et on fait passer le courant une cinquantaine de fois ; on ouvre le robinet inférieur et on procède à la lecture du volume gazeux au bout de quelque temps.

Dans une expérience préalable, la diminution de volume correspondant à 1 centimètre cube d'oxyde de carbone a été fixée, ce qui permet d'évaluer la proportion de CO existant dans le mélange en expérience. En prenant quelques précautions spéciales, en ayant soin surtout qu'il n'y ait pas dans le mélange gazeux d'autres gaz combustibles tels que l'hydrogène ou le formène, on peut déceler la présence dans l'air de quantités extrêmement faibles d'oxyde de carbone. Le grisomètre peut être appliqué à la recherche de l'oxyde de carbone dans l'air ou dans les gaz extraits du sang au moyen du vide.

La recherche toxicologique de l'oxyde de carbone peut encore soulever un certain nombre de problèmes intéressants parmi lesquels nous signalerons les deux suivants.

1° **Peut-il exister normalement des traces d'oxyde de carbone dans l'atmosphère ?**

2° **Existe-t-il de l'oxyde de carbone dans le sang normal ?**

1° Étant donné les nombreuses circonstances dans lesquelles il peut y avoir formation d'oxyde de carbone surtout dans les villes, il n'est pas étonnant que des traces de ce gaz aient pu être décelées dans l'atmosphère des villes ; ces traces paraissent surtout provenir des fuites de gaz d'éclairage. Il ne paraît pas en être de même à la campagne, du moins jusqu'ici l'oxyde de carbone n'a pas été signalé loin des villes.

2° D'après Gréhan⁽¹⁾ le sang contiendrait normalement une trace de gaz combustibles donnant au grisomètre une très faible réduction de volume : ces gaz seraient surtout formés d'hydrogène et d'une quantité extrêmement faible de carbures. Saint-Martin⁽²⁾, examinant le sang d'animaux placés dans des conditions telles qu'il n'y ait pas de cause d'absorption d'oxyde de carbone, a pu déceler de très faibles quantités de ce gaz, chez le bœuf $0\text{cm}^3,8$ par litre de sang, pour le chien $1\text{cm}^3,2$: le sang normal contiendrait donc une trace d'oxyde de carbone qui, d'après de Saint-Martin, préexisterait dans le

⁽¹⁾ *Les gaz du sang*, 419.

⁽²⁾ *C. R.*, **126**, 533-1036.

sang et ne serait pas dû à l'action des réactifs. Ces conclusions ont été confirmées par Nicloux ⁽¹⁾, qui a trouvé dans le sang d'un chien des traces extrêmement faibles ($0\text{cm}^3,16$ par litre) d'oxyde de carbone.

Dans certaines circonstances, la proportion de CO peut être notablement plus forte. Desgrez et Nicloux ⁽²⁾ pensent que le chloroforme employé comme anesthésique peut être décomposé dans l'organisme sous l'influence de l'alcalinité des humeurs avec formation d'oxyde de carbone; la fixation de ce gaz sur l'hémoglobine expliquerait certains accidents consécutifs à l'anesthésie.

Les expériences ont été faites sur des chiens et dans le sang de ces animaux soumis à l'anesthésie on a déterminé, au moyen du grisoumètre, la proportion d'oxyde de carbone en tenant compte de la réduction du sang normal. D'après Desgrez et Nicloux, en tenant compte des chiffres obtenus avec le sang des animaux, le sang d'un homme de 65 kilos soumis à l'influence du chloroforme pourrait donner 26cm^3 de CO, quantité qui est loin d'être négligeable. L'anesthésie par l'éther ne donnerait pas trace d'oxyde de carbone.

Ces recherches ont été confirmées par de Saint Martin : cependant cet auteur a obtenu des chiffres plus faibles que Desgrez et Nicloux.

Ces conclusions, au moins en ce qui concerne la présence de l'oxyde de carbone dans le sang normal, sont des plus importantes au point de vue chimico-légal. Si dans une expertise la quantité d'oxyde de carbone est extrêmement faible, si elle ne dépasse pas par exemple $0\text{cm}^3,1$ à $0\text{cm}^3,2$ pour 100cm^3 de sang, il ne faudra pas conclure à une intoxication oxycarbonique. Dans les intoxications rapides ce cas se présente rarement; mais si la victime a survécu quelque temps et a pu éliminer une grande partie du toxique, les conclusions à tirer de l'examen chimique peuvent laisser l'expert dans le plus grand embarras.

Pour terminer la toxicologie de l'oxyde de carbone, il nous reste à parler de quelques causes d'empoisonnements dus aux gaz employés pour l'éclairage et le chauffage, gaz de houille, gaz à l'eau, etc.

⁽¹⁾ C. R., 126, 1526.

⁽²⁾ C. R., 125, 973; 126, 758.

GAZ D'ÉCLAIRAGE

Parmi ces causes d'intoxication la plus importante est celle qui se rattache à l'emploi du gaz d'éclairage.

Le gaz d'éclairage ordinaire obtenu dans la distillation de la houille est formé essentiellement d'hydrogène, de carbures d'hydrogène, mais de plus il contient toujours une proportion assez forte d'oxyde de carbone, proportion qui, dans certains gaz, peut atteindre 8 pour 100 : elle varie d'habitude entre 4 et 8 pour 100. Il est prouvé que le gaz d'éclairage possède un pouvoir toxique considérable, que les carbures d'hydrogène qui entrent dans sa composition sont pour ainsi dire inactifs et que les propriétés délétères sont dues presque exclusivement à l'oxyde de carbone.

Causes d'intoxication par le gaz d'éclairage. Elles sont extrêmement nombreuses et ce produit a causé un grand nombre d'accidents mortels; de plus, il est souvent employé comme mode de suicide. En dehors de ce dernier cas, il est rare que de fortes proportions de gaz d'éclairage aient été inhalées, cependant on a signalé des asphyxies brusques par de fortes proportions de gaz, dans les usines à gaz, dans certains travaux, parmi les ouvriers occupés à chercher des fuites, à creuser des tranchées; ces accidents sont plutôt des asphyxies comme on pourrait l'observer avec d'autres gaz inertes. Les accidents dus au gaz d'éclairage sont surtout attribuables à des robinets restés ouverts, à la rupture des tuyaux de caoutchouc, à des fuites. Presque toujours ces fuites sont découvertes, car le gaz est décelé par son odeur forte avant que la proportion ne devienne dangereuse, mais elles peuvent survenir pendant le sommeil et l'air souillé provoquera des phénomènes d'intoxication absolument identiques à ceux provoqués par l'oxyde de carbone. La proportion dangereuse varie avec la composition du gaz, l'aération de la pièce, et beaucoup d'autres circonstances, de sorte qu'il est difficile de fixer des limites exactes : on admet généralement qu'une proportion de 5 pour 100 de gaz d'éclairage dans un air non renouvelé peut causer des accidents mortels au bout de quelque temps.

Dans certains cas les fuites de gaz ont pu causer des accidents mortels et dans des conditions où l'absence presque complète d'odeur

ne pouvait indiquer la fuite (Pettenkoffer) ⁽¹⁾. Il peut arriver, surtout en hiver, que du gaz provenant de fuites dans la canalisation, traverse une certaine quantité de terre dans laquelle il est pour ainsi dire filtré, et où il abandonne la presque totalité de ses principes odorants : de là il peut passer dans les maisons et causer des accidents très graves. Le gaz peut traverser des murs épais et pénétrer dans des maisons situées même assez loin de la canalisation. Biot ⁽²⁾ a vu des accidents se produire dans une maison située à 80 mètres d'une conduite de gaz.

Un autre mode d'intoxication peut être attribué, d'après Gréhan ⁽³⁾ aux produits formés par la combustion incomplète du gaz d'éclairage, dans des becs ou fourneaux brûlant avec une flamme éclairante; les becs à incandescence ne dégagent pas d'oxyde de carbone.

Symptômes d'intoxication par le gaz d'éclairage. — Ils sont absolument les mêmes que ceux observés avec l'oxyde de carbone; la recherche de ce toxique dans le sang, soit au moyen du spectroscope, soit par l'analyse des gaz retirés du sang, sera faite exactement comme il a été indiqué plus haut.

Recherche toxicologique du gaz d'éclairage.

Dans le cas où l'expert aurait à rechercher le gaz d'éclairage dans une atmosphère suspecte, le mieux serait de caractériser les carbures éthyléniques existant toujours dans le gaz en absorbant ces carbures par le brome ou par l'acide sulfurique fumant. On peut également faire une analyse complète du gaz, le résidu après absorption de l'oxyde de carbone par le chlorure cuivreux est formé d'azote, d'hydrogène et de carbures, surtout de formène, qu'on pourra caractériser par les méthodes eudiométriques.

Intoxication par l'oxyde de carbone : intoxication par le gaz d'éclairage.

Étant donnée une intoxication par l'oxyde de carbone, les accidents doivent-ils être attribués à l'oxyde de carbone ou au gaz d'éclairage ?

⁽¹⁾ *Vorträge*, 1872, 111.

⁽²⁾ *Bulletin de Thérapeutique*, 98, 507.

⁽³⁾ *Les Gaz du sang*, 153.

il n'est pas toujours facile de répondre à cette question. Plusieurs auteurs ont indiqué des réactions susceptibles de donner des indications. Wachholz ⁽¹⁾ prétend que le sang traité par le ferricyanure de potassium donnerait une coloration différente dans les deux cas, mais ce procédé ne paraît pas donner d'indications bien utiles. Størmer ⁽²⁾ conseille de rechercher dans les gaz retirés du sang les raies de l'hydrogène au moyen du spectroscope : cette recherche peut donner quelques indications si l'expertise est faite rapidement ; mais au bout de peu de temps, le sang entrant en putréfaction peut contenir de l'hydrogène, ce qui enlève toute valeur au procédé.

Une méthode indiquée par Cruz ⁽³⁾ paraît susceptible de donner des renseignements plus précis. Dans cette méthode, les gaz extraits du sang sont d'abord traités en vue de l'élimination du gaz carbonique, de l'oxygène et de l'oxyde de carbone. Le résidu est traité ensuite par une série d'étincelles électriques qui, en présence des carbures attribuables au gaz d'éclairage, donnent de l'acétylène : celui-ci peut être facilement reconnu par son action sur le chlorure cuivreux ammoniacal.

GAZ DIVERS

On emploie dans certains pays pour l'éclairage et pour le chauffage d'autres gaz que celui provenant de la distillation de la houille, nous citerons.

Le gaz à l'eau (voir page 45). Quand ce gaz a été préparé à une température peu élevée, il contient surtout de l'hydrogène, de l'acide carbonique et de petites quantités d'oxyde de carbone de 5 à 10 % ; quand au contraire il a été obtenu à température élevée (1100 à 1500°) il peut renfermer jusqu'à 50 % de CO [Gréhant ⁽⁴⁾]. Il est donc extrêmement toxique, d'autant plus que, dénué d'odeur, les fuites peuvent passer inaperçues. Il a été employé dans quelques villes, à Narbonne, par exemple, mais son emploi a été interdit. En Amérique, où on l'utilise souvent, il a causé de nombreuses intoxications (184 cas de mort à New-York de 1880 à 1888). Le gaz au bois obtenu par la dis

⁽¹⁾ *Exp. Beiträge zur Lehre von den Kohlenoxyd*, Cracovie, 1896.

⁽²⁾ *Vierteljahrsschrift. f. Gericht. Medicin*, 1895.

⁽³⁾ *Ann. d'hyg. et de méd. lég.*, mai 1898.

⁽⁴⁾ *L'oxyde de carbone*, 146.

tillation du bois contient de 22 à 40 % de CO. Le *gaz de tourbe* peut avoir une teneur de 20 % en oxyde de carbone.

TOXICOLOGIE DU GAZ CARBONIQUE

Toxicité. — L'acide carbonique n'a jamais été employé dans un but criminel, mais il a été l'origine d'un grand nombre d'asphyxies souvent mortelles.

Ces asphyxies sont dues à différentes causes. Il existe toujours dans l'atmosphère une proportion extrêmement faible de gaz carbonique (3 dix-millièmes environ) et cette dose minime n'exerce aucune influence pernicieuse sur l'homme ou sur les animaux. Dans certaines conditions, le gaz carbonique peut s'accumuler en proportion assez considérable et rendre irrespirable l'atmosphère : les gaz des volcans par exemple contiennent une forte proportion d'acide carbonique ; nous avons déjà mentionné (page 46) la grotte du chien près de Naples, les vallées empoisonnées de Java, les sources naturelles de gaz carbonique dans la vallée du Rhin. Il en est de même dans certaines mines, dans des puits, fosses ou caveaux de cimetière.

Nous avons vu (page 47) dans quelles circonstances nombreuses et variées il pouvait y avoir production de gaz carbonique : il n'est donc pas étonnant de voir ce gaz provoquer souvent des accidents mortels.

Il est, du reste, à remarquer que bon nombre de méfaits attribués à l'acide carbonique sont plutôt imputables à d'autres toxiques : oxyde de carbone par exemple dans les vapeurs de charbon ou certaines opérations industrielles, hydrogène sulfuré ou sulfhydrate d'ammoniaque dans les gaz des fosses d'aisance.

Une autre source d'intoxication par le gaz carbonique doit être rapportée au séjour prolongé de l'homme ou d'animaux dans des espaces confinés, où le renouvellement de l'air ne peut être fait que d'une façon insuffisante. La respiration de l'homme ou des animaux, qui est la source d'une production considérable de gaz carbonique, les appareils de chauffage ou d'éclairage, peuvent amener des modifications profondes dans la composition de l'atmosphère et la rendre dangereuse. On admet généralement que la dose de gaz

carbonique acceptable est de 7 dix-millièmes dans des locaux mal éclairés et de un millième dans des pièces éclairées.

Air confiné. — Dans l'air confiné, la proportion de gaz carbonique peut atteindre des valeurs bien supérieures, d'où résultent des phénomènes d'asphyxie. On pourrait citer de nombreux exemples.

Pendant la guerre de l'Inde en 1756, un prince indien, à Calcutta, avait fait enfermer 156 prisonniers anglais dans une pièce de 7 mètres de côté, n'ayant pour toute ouverture que deux petites fenêtres donnant sur une galerie : au bout de douze heures, 23 prisonniers seulement furent trouvés vivants : on a observé des faits analogues dans les vaisseaux négriers.

Doit-on imputer au seul acide carbonique les effets toxiques de l'air confiné : c'est là un point très discuté.

Pour qu'une atmosphère, ne contenant pas d'autres impuretés que le gaz carbonique, devienne toxique il faut une proportion relativement élevée de ce gaz (3 à 5 %); or, souvent, on a observé des malaises dans de l'air bien moins chargé : il était donc intéressant de chercher si dans l'air confiné il n'y aurait pas d'autres principes toxiques.

Orfila attribuait une partie des effets toxiques de l'air confiné à la présence de vapeurs animalisées, dégagées par les hommes ou par les animaux. Gavarret a d'ailleurs démontré que des animaux ne tardent pas à succomber quand on les place dans de l'air confiné, même si l'on prend soin d'absorber l'acide carbonique formé et de le remplacer par de l'oxygène. Brown Séquard et d'Arsonval ⁽¹⁾ ont essayé d'extraire ces principes : ils ont constaté que l'air expiré contient presque toujours une trace de vapeur ammoniacale, mais en proportion trop faible pour expliquer les effets pernicieux observés; qu'il y a dans l'air expiré, une très faible quantité d'un principe de nature alcaloïdique, extrêmement toxique pour l'homme et les animaux.

Du reste ces faits n'ont pas été confirmés et la question ne paraît pas résolue.

⁽¹⁾ *Société de Biologie*, (8), 5. 1888.

ACTION PHYSIOLOGIQUE

L'acide carbonique est-il un poison, ou n'agit-il qu'à la façon d'un gaz inerte (azote, hydrogène, par exemple). Cette question, qui a donné lieu à plusieurs recherches, paraît actuellement résolue et généralement on admet que CO^2 jouit d'une action toxique, très faible il est vrai. Regnault et Reiset ont pu faire vivre pendant plusieurs heures des chiens placés dans une atmosphère suroxygénée et contenant 23 pour 100 de CO^2 ; ils conclurent de cette expérience que le gaz carbonique était inerte.

Il est cependant incontestable que l'acide carbonique possède une action physiologique marquée : il produit chez l'homme la rougeur et l'anesthésie de la peau, avec sensation de picotements et de brûlure. Il agit d'abord comme excitant du système nerveux ; à dose élevée c'est un paralysant et un anesthésique. On a quelquefois observé des phénomènes simulant l'ivresse chez certaines personnes, à la suite d'usage de boissons gazeuses.

On a, du reste, pu provoquer de véritables intoxications en plaçant des animaux dans des conditions où la respiration se faisait normalement, en les introduisant, par exemple, dans des appareils clos remplis de gaz carbonique, la tête seule dépassant : des oiseaux meurent rapidement dans ces conditions ; le gaz carbonique, pour les grenouilles, est plus toxique que l'oxyde de carbone.

Le gaz carbonique ne forme pas de combinaison avec l'hémoglobine : le sang reste rouge, du moins quand les victimes sont mortes en présence d'une quantité suffisante d'oxygène ; si l'oxygène manque, le sang prend une teinte noirâtre.

Le gaz carbonique diffère donc essentiellement à ce point de vue de l'oxyde de carbone : c'est plutôt un gaz asphyxiant qu'un composé toxique.

SYMPTÔMES

Le gaz carbonique, quand il agit à doses considérables, peut provoquer des asphyxies extrêmement rapides, dues au manque d'oxygène : des accidents mortels de cette nature ont été observés chez

des mineurs [Fredet ⁽¹⁾], près de cuves en fermentation, dans des usines de produits chimiques, etc.

A la suite d'inhalations prolongées on observe de la céphalée, des vertiges, de l'oppression, des bourdonnements d'oreilles, des pertes de connaissance précédées de paralysie. Si la cause de l'intoxication ne cesse pas, la respiration devient impossible, il y a quelquefois du délire et le patient meurt dans l'asphyxie, avec cyanose.

L'autopsie des victimes ne montre rien de caractéristique; on observe de la congestion pulmonaire; le cœur est gorgé de sang; il n'y a pas de taches rouges sur le corps. L'examen spectroscopique ne donne aucun renseignement utile.

Dose toxique. — La dose toxique est difficile à déterminer; elle dépend essentiellement de la durée de l'inhalation du mélange gazeux. Chez l'homme le malaise est réel à la dose de 5 pour 1000, et si le séjour est prolongé; avec une teneur de 1 pour 100 les symptômes sont beaucoup plus marqués; à 10 pour 100 le mélange est asphyxiant.

On doit à Emmerich et Lehmann ⁽²⁾ des observations intéressantes à ce sujet. Dix personnes furent placées dans une pièce dont l'atmosphère avait une teneur de 8,5 pour 100 en CO². Après quelques minutes on observa de la rougeur de la face et les inspirations augmentèrent en intensité et en fréquence; une seule personne put résister 15 minutes. Au grand air les symptômes disparurent.

ANTIDOTE. — TRAITEMENT

En cas d'empoisonnement par le gaz carbonique, le traitement à instituer est celui des asphyxies : soustraire la victime à l'influence du toxique, pratiquer la respiration artificielle, faire des inhalations d'oxygène. En général, les malades se rétablissent assez vite et les suites sont peu graves.

Un grand nombre d'accidents pourraient être évités moyennant quelques précautions très simples. Pour reconnaître, par exemple, si l'atmosphère d'une cave, d'un souterrain, n'est pas susceptible de provoquer des accidents, on descendra une bougie allumée; la

⁽¹⁾ *Ann. d'hyg. publ. et de méd. lég.*, 1880, 250.

⁽²⁾ *Arch. f. Hygiene*, 34, 335.

bougie s'éteindra même si la proportion de gaz carbonique est insuffisante pour être dangereuse. On peut également introduire une cage contenant un oiseau ou un petit mammifère : si l'animal résiste une heure, on pourra pénétrer sans crainte dans l'endroit suspect « Gréhant » ⁽¹⁾. Si l'animal succombe, il est indispensable de procéder à une ventilation énergique, ou encore d'absorber le gaz carbonique avec de la chaux ou de l'ammoniaque.

Dans certains cas où il est nécessaire de maintenir des hommes pendant un certain temps dans une atmosphère limitée (sous-marins en plongée), on utilise avec le plus grand avantage la propriété que possède le bioxyde de sodium Na_2O^2 de fournir de l'oxygène quand on le traite par l'eau; il y a en même temps formation de soude hydratée qui absorbe le gaz carbonique. Desgrez et Balthazard ⁽²⁾ ont proposé un appareil fondé sur cette réaction.

RECHERCHE TOXICOLOGIQUE

La recherche toxicologique du gaz carbonique chez les victimes est à peu près impossible : du reste elle ne donnerait que des renseignements peu précis, car l'organisme contient normalement du gaz carbonique et la putréfaction, source de CO^2 , modifie rapidement les proportions de ce gaz.

L'expert se bornera le plus souvent à rechercher et à doser le gaz carbonique dans une atmosphère suspecte.

Le gaz est recueilli dans des ballons ou des ampoules qui sont transportées au laboratoire et là on procède à l'analyse, ainsi que cela a été indiqué pour l'oxyde de carbone.

Les phénomènes d'asphyxie dépendant surtout de la teneur en oxygène, il est indispensable de doser ce gaz avec soin. On peut également doser le gaz carbonique au moyen des méthodes indiquées au sujet des dosages de CO^2 dans l'air (voir page 75). La méthode de Müntz et Aubin est, dans certains cas, tout à fait indiquée.

On pourra également, s'il s'agit d'un air confiné, caractériser très simplement les émanations miasmatiques : dans l'endroit suspect on

⁽¹⁾ *L'oxyde de carbone*, 202.

⁽²⁾ *C.R.*, 128, 361; 131, 429; Brevet 302 978, 15 août 1900.

suspend un ballon rempli d'eau glacée. Il se forme une rosée abondante qu'on recueille dans une soucoupe placée au-dessous. On laisse s'évaporer spontanément l'eau recueillie; si elle contient des principes odorants, elle laissera une odeur désagréable et l'acide sulfurique ajouté au résidu lui communique une coloration noire, à odeur nauséuse.

TABLE DES MATIÈRES

CHAPITRE PREMIER

Sous-oxydes de carbone.

Sous-oxyde C^3O^2 . — Préparation, 5. — Propriétés physiques, 7. — Propriétés chimiques, 7. — Constitution, 9. — Polymères, 12.

Sous-oxydes de Berthelot et Brodie, 13.

CHAPITRE II

Oxyde de carbone.

Historique, 14. — Modes de formation, 15. — Préparation, 20. — Propriétés physiques, 22. — Propriétés chimiques, 24. — Métaux carbonyles, 53. — Composition, 40. — Applications, 41.

CHAPITRE III

Anhydride carbonique.

Historique. État naturel, 45. — Modes de formation, 47. — Préparation, 49. — Propriétés physiques, 53. — Propriétés chimiques, 60. — Acide carbonique, 67. — Composition, 71. — Recherche et dosage, 73. — Dosage dans l'air, 75. — Dosage dans les eaux, 77. — Applications, 79.

CHAPITRE IV

Toxicologie.

Oxyde de carbone. — Toxicité de l'oxyde de carbone, 83. — Circonstances de production, 84. — Causes de l'intoxication, 86. — Doses toxiques, 87. — Symptômes, 88. — Antidote, traitement, 89. — Recherche spectroscopique, 91. — Recherche dans les gaz du sang, 94. — Recherche dans l'air, 97. — Oxyde de carbone normal, dans l'atmosphère, dans le sang, 101.

Intoxication par le gaz d'éclairage, 103. — Gaz divers, 105.

Toxicologie de l'acide carbonique, 106. — Air confiné, 107. — Action physiologique, 108. — Recherche toxicologique, 110.

